

## METHOD FOR FIRING CERAMIC HONEYCOMB BODIES

Patent number: JP2001524451T

Also published as:

Publication date: 2001-12-04



WO9928269 (A1)

Inventor:



EP1036048 (A1)

Applicant:

Classification:

- international: C04B35/195; C04B35/64; C04B38/00; C04B35/18;  
C04B35/64; C04B38/00; (IPC1-7): C04B35/64;  
C04B35/195

- european: C04B35/195; C04B35/64; C04B38/00B

Application number: JP20000523173T 19981123

Priority number(s): US19970067154P 19971202; WO1998US25024  
19981123

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2001524451T

Abstract of corresponding document: **WO9928269**

A method of firing a green cordierite-ceramic honeycomb structural body containing a carbonaceous material, for example, an organic binder, comprising a two phase process. The first phase comprises firing the green honeycomb structural body in a firing atmosphere to a temperature and for a time sufficient to initiate and sufficiently achieve release of the carbonaceous material while introducing into the firing atmosphere a fluorine-free low-oxygen gas comprising less than about 20 % O<sub>2</sub>, by volume. Once the carbonaceous material is sufficiently released, the second phase involves conventionally firing the green body for a time and a temperature sufficient to initiate and sufficiently achieve the conversion of the green ceramic honeycomb structural body into a fired honeycomb body.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS****[Claim(s)]**

[Claim 1] In the approach of creating a ceramic honeycomb structure object : Process which blends the batch mixture which consists of a raw material which can sinter the fixed amount which can build a baking ceramic honeycomb;

Process which mixes said raw material with the carbonaceous ingredient of an effective dose uniformly in order to form plasticity mixture;

Process which fabricates said raw material on a raw honeycomb structure base, and subsequently dries said raw honeycomb structure base;

Process which has the temperature and time amount which are sufficient for starting emission of said carbonaceous ingredient and fully attaining, introducing into a firing environments the hypoxia gas which does not contain the fluorine which makes it the volume and contains O<sub>2</sub> [ fewer than about 20% ], and calcinates said raw honeycomb structure voxel ground in said firing environments;

\*\*\*\*\* -- the approach characterized by things.

[Claim 2] The approach according to claim 1 characterized by combining said batch mixture with other raw materials including the mixture of the kaolin clay and talc with which each is contained in an amount effective in this batch, an alumina, and other cordierite formation ingredients, and being able to build the baking honeycomb object whose main crystal phase is cordierite.

[Claim 3] The approach according to claim 1 characterized by including further the process which calcinates said raw ceramic honeycomb structure voxel ground with the time amount and temperature which are sufficient for starting the inversion to the baking honeycomb object of said raw ceramic honeycomb structure voxel ground, and fully attaining.

[Claim 4] The approach according to claim 1 characterized by for the hypoxia gas which does not contain said fluorine making it the volume, and containing O<sub>2</sub> [ fewer than about 18% ].

[Claim 5] The approach according to claim 2 characterized by said carbonaceous ingredient containing the hydrocarbon ingredient of the liquid which has volatilization temperature lower than about 600 degrees C, decomposition temperature, or evaporation temperature, or a solid-state.

[Claim 6] The approach according to claim 5 characterized by said carbonaceous ingredient containing a macromolecule binder.

[Claim 7] The approach according to claim 5 characterized by said carbonaceous ingredient containing a hydrocarbon oil or a wax binder.

[Claim 8] The approach according to claim 1 characterized by said carbonaceous ingredient containing graphite.

[Claim 9] The approach according to claim 1 characterized by the hypoxia gas which does not contain said fluorine introduced containing about 95% of nitrogen at least.

[Claim 10] The approach according to claim 1 characterized by the hypoxia gas which does not contain said fluorine introduced containing about 97.5% of nitrogen at least.

[Claim 11] The approach according to claim 1 characterized by introducing the hypoxia gas which does not contain said fluorine at a rate from which the firing environments which contains O<sub>2</sub> [ fewer than about 12% ] during said carbonaceous ingredient emission period is acquired.

[Claim 12] The approach according to claim 1 characterized by introducing the hypoxia gas which does not contain said fluorine at a rate from which the firing environments which contains O<sub>2</sub> [ fewer than about 10% ] during said carbonaceous ingredient emission period is acquired.

[Claim 13] The approach according to claim 1 characterized by for said process which introduces into said firing environments the hypoxia gas which does not contain the fluorine which makes it the volume and

contains O<sub>2</sub> [ fewer than about 20% ] to include the process which removes any products of combustion containing said emitted carbonaceous ingredient, processes said products of combustion with the afterburner which also burns any imperfect reactions or the unreacted carbonaceous ingredient in said products of combustion, reintroduces said processed products of combustion into said firing environments, and returns it.

[Claim 14] The raw material which can sinter the existing quantum which can be used as a baking honeycomb object is included including the carbonaceous ingredient of a certain amount. In the approach of calcinating the raw ceramic honeycomb structure voxel ground : Introducing into a firing environments the hypoxia gas which does not contain the fluorine which makes it the volume and contains O<sub>2</sub> [ fewer than about 20% ] The approach characterized by including the process which calcinates said raw honeycomb structure voxel ground in said firing environments with the temperature and time amount which are sufficient for starting emission of said carbonaceous ingredient and attaining enough.

[Claim 15] The approach according to claim 14 characterized by for the hypoxia gas which does not contain said fluorine making it the volume, and containing O<sub>2</sub> [ fewer than about 18% ].

[Claim 16] The approach according to claim 14 characterized by combining with other raw materials the raw material in which said sintering is possible including the mixture of the kaolin clay and talc with which each is contained in an effective amount, an alumina, and other cordierite formation ingredients, and being able to build the baking honeycomb object whose main crystal phase is cordierite.

[Claim 17] The approach according to claim 14 characterized by including the process further heated with the time amount and temperature which are sufficient for starting the inversion to the baking honeycomb object of said raw ceramic honeycomb structure voxel ground, and fully attaining.

[Claim 18] The approach according to claim 14 characterized by said carbonaceous ingredient containing the hydrocarbon ingredient of the liquid which has volatilization temperature lower than about 600 degrees C, decomposition temperature, or evaporation temperature, or a solid-state.

[Claim 19] The approach according to claim 18 characterized by said carbonaceous ingredient containing a macromolecule binder.

[Claim 20] The approach according to claim 18 characterized by said carbonaceous ingredient containing a hydrocarbon oil or a wax binder.

[Claim 21] The approach according to claim 14 characterized by said carbonaceous ingredient containing graphite.

[Claim 22] The approach according to claim 14 characterized by the hypoxia gas which does not contain said fluorine containing about 95% of nitrogen at least.

[Claim 23] The approach according to claim 14 characterized by the hypoxia gas which does not contain said fluorine containing about 97.5% of nitrogen at least.

[Claim 24] It is the approach according to claim 14 characterized by introducing the hypoxia gas which does not contain said fluorine at a rate from which the firing environments containing O<sub>2</sub> [ fewer than 12% ] is acquired at least during said carbonaceous ingredient emission period.

[Claim 25] It is the approach according to claim 14 characterized by introducing the hypoxia gas which does not contain said fluorine at a rate from which the firing environments containing O<sub>2</sub> [ fewer than about 10% ] is acquired at least during said carbonaceous ingredient emission period.

[Claim 26] The approach according to claim 14 characterized by for said process which introduces into said firing environments the hypoxia gas which does not contain the fluorine which makes it the volume and contains O<sub>2</sub> [ fewer than about 20% ] to include the process which removes any products of combustion containing said emitted carbonaceous ingredient, processes said products of combustion with the afterburner which also burns any imperfect reactions or the unreacted carbonaceous ingredient in said products of combustion, reintroduces said processed products of combustion into said firing environments, and returns it.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

This application asserts the U.S. temporary patent application 60th / preferentialism of No. 067 or 154 by Dull etc. which is entitled "the baking approach of a ceramic honeycomb object" and for which it applied on December 2, 1997.

**[0002]**

This invention relates to the baking approach of the cellular ceramic object from the batch which contains the problem organic substance so much in more detail about the baking approach of a cellular ceramic object.

**[0003]**

Background of invention The ceramic product of a honeycomb configuration thru/or a ceramic honeycomb structure object, i.e., a cellular mold ceramic object A raw ceramic base is created by mixing with the various carbonaceous ingredients containing the extrusion assistant and shaping assistant for forming the batch plasticized by the water list in the ceramic ingredient. This green ware was fabricated on the ceramic base of a honeycomb configuration by the extrusion of a plasticization batch, and it has been built by finally calcinating this honeycomb configuration ceramic base at fixed temperature in a firing furnace.

**[0004]**

An organic binder, a plasticizer, and lubricant, such as methyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, and stearin acid alkali, are especially contained in the extrusion assistant and shaping assistant which are used for the above-mentioned baking of a honeycomb structure object. Furthermore, the carbonaceous ingredient of others like graphite has been included in the batch as a pore formation agent.

**[0005]**

It is known that it is the oxidation, i.e., exothermic reaction, whose emission of a carbonaceous ingredient or disassembly of a carbonaceous ingredient emits a lot of heat. Exothermic reaction is started at first, the surface, i.e., the lateral part, of mold goods, and the lateral part of a ceramic object produces an initial temperature gradient with temperature higher than a core. Then, the exothermic reaction of a surface, i.e., a lateral part, ends, and an exothermic reaction field goes to the interior of wear, and dies. Since it has the cellular structure which a common base consists of ceramic material which is a good insulator, for example, cordierite, and contains many channels, it is not easy to remove heat from a ceramic object efficiently by either conduction or the convection current. Since surface area is quite large and the reaction of O<sub>2</sub> in the firing environments of a binder is furthermore promoted for cellular structure, the effect of the above-mentioned internal generation of heat gets worse further. Consequently, a ceramic object has forward or a negative temperature difference during carbonaceous ingredient emission. or [ namely, / that the core temperature of a ceramic object becomes higher than the ceramic temperature a front face and/or near the front face ] -- or it becomes low. With carbonaceous ingredients, such as an organic binder, if it starts in a 100-600-degree C temperature requirement and the raw ceramic base contains graphite, a remarkable temperature gradient will arise between the inside of mold goods, and an outside by the above-mentioned exothermic reaction started in a 500-1000-degree C temperature requirement. The stress which may make mold goods produce a crack according to this temperature gradient in mold goods occurs on a ceramic object. This phenomenon is remarkable at especially the mold goods containing large-sized cellular ceramic mold goods or a lot of organic materials.

**[0006]**

The technique for controlling and inhibiting generating and growth of a crack which are produced as a result of [ its ] the above-mentioned temperature gradient is known well. One of such the techniques includes

producing the flame which lowers the temperature of burner flame by the combustion burner, using air superfluously, and makes the temperature gradient of a product small, accompanying, and making a wear heating rate late. However, very superfluous air raises the organic substance contained in \*\*\*\*, and the oxygen which reacts to the ratio which is not desirable, therefore accelerates emission, and strengthens internal exothermic reaction. Therefore, minimization of the temperature gradient generated during organic substance emission must be attained by the baking schedule which time amount requires very much, or the baking schedule carefully fitted in the specific wear in kiln again.

[0007]

Generally use of the ambient atmosphere control in the periodic kiln for affecting carbonaceous ingredient emission is known. For example, refer to U.S. Pat. No. 4,404,166 (WICHI Junior (Wiech, Jr.)), No. 4,474,731, No. 4,661,315, and No. 4,927,577 for OOTAKA (Ohtaka) etc. (WICHI Junior etc.).

(BURAUUNRO (Brownlow) etc.) Although it was shown that it is effective in using the approach of these patents with periodic kiln enough, since remarkable atmospheric air (20.9% of oxygen) flows into a firing environments, generally by the tunnel kiln, it is thought that it is not effective.

[0008]

It was indicated as an approach use of the pulse baking technique as a substitute of proportionality baking also controls and controls a temperature gradient in periodic kiln. Pulse baking lowers a heating rate, without using only elevated-temperature baking burner output condition and low-temperature baking burner output condition, and using the excess air (oxygen) of a considerable amount. For example, please refer to the European Patent application No. 0709638 which is indicating the approach of calcinating a ceramic Plastic solid using the furnace which has the burner which performs a high power baking condition and a low-power output baking condition by turns. Although use of this baking technique is effective to some extent at periodic kiln and reduction of generating of a crack was obtained, in using this pulse baking technique for a tunnel kiln, there is a difficulty. It is necessary to control the atmospheric-air penetration to the organic substance emission area of kiln by the option for the patency of a tunnel kiln.

[0009]

Therefore, the purpose of this invention is [ for using it for baking of a ceramic honeycomb structure object also in any of a tunnel kiln and periodic kiln ] quality, and is to solve the problem of the conventional technique mentioned above by offering the approach of having been improved which secures stable production of a product without a crack.

[0010]

Outline of invention It is in the purpose of this invention offering the process for creating and calcinating a ceramic honeycomb structure object of there being more few cracks, and there being no uneven pore, or enabling it to manufacture the ceramic honeycomb structure object whose dimension is not uneven for a short time, by eliminating an above-mentioned problem and calcinating uniformly the inside part and lateral part of the raw honeycomb structure voxel ground.

[0011]

The description of this method of calcinating the raw ceramic honeycomb structure voxel ground containing the organic substance, i.e., a carbonaceous ingredient, is an improved carbonaceous ingredient emission process. This process includes calcinating the raw honeycomb structure voxel ground in a firing environments with the temperature and time amount which are sufficient for starting emission of a carbonaceous ingredient and fully attaining, introducing including [ the fluorine containing oxygen fewer than about 20% ] gas into a firing environments. if a carbonaceous ingredient will fully be emitted, with the time amount and temperature which are sufficient for starting the inversion to the baking honeycomb object of the raw ceramic honeycomb structure voxel ground further, and fully attaining, a base can be boiled as usual and can be calcinated.

[0012]

As for said gas, it is desirable that the nitrogen introduced at a rate from which O<sub>2</sub> which exists in a firing environments becomes an amount smaller than about 12% is included, and it is still more desirable that O<sub>2</sub> becomes a small amount from about 10%.

[0013]

the result permuted in the above-mentioned process by the hypoxia gas by which high O<sub>2</sub> ambient atmosphere does not contain a fluorine in a baking process -- a raw ceramic -- since the temperature gradient between the surface of the ground and a core becomes small, little [ far ] baking ceramic object is manufactured for heat deformation and crack initiation.

[0014]

Detailed description This invention precedes sintering. As a result of emission of the included carbonaceous ingredient, calcinating a ceramic object with sufficient temperature and time amount attaining substantially emission of the carbonaceous ingredient in the inside of the hypoxia firing environments by installation of the gas which does not contain the fluorine which makes it the volume and contains O<sub>2</sub> [ fewer than about 20% ] Any harmful effects offer the efficient approach of manufacturing the baking honeycomb ceramic structure, without giving substantially.

[0015]

This invention may be influenced [ harmful ] by carbonaceous ingredient emission, and can apply it to any ceramic ingredients which should not be exposed to the ambient atmosphere which contains oxygen in the large quantity between this emission. Although there are cordierite and an alumina content ceramic in a typical ceramic ingredient, it is not limited to these.

[0016]

This invention is henceforth explained about a cordierite content ceramic honeycomb material. However, as mentioned above, don't think that this invention is limited to a cordierite ceramic ingredient.

[0017]

The raw material for ceramic batches useful to manufacture of the cordierite ceramic honeycomb structure object created according to this invention can be chosen from any suitable raw materials. The raw material which produces high grade clay, talc, a silica, an alumina, an aluminum hydroxide, and a magnesia (MgO) is conventionally used for the above-mentioned ceramic, and it can use also for this invention enough.

[0018]

Batch ingredients desirable to use by commercial production of an extrusion-molding super-low expansion cordierite ceramic object are clay, talc, and an alumina, and, generally this clay consists of tabular kaolinite clay instead of deposition nature. The raw-material batch which can build a tabular kaolin with pretreating deposition kaolinite clay, or contains clay may be processed so that a crystal deposit may be crushed by the scutellum.

[0019]

A dry batch is prepared and making it, preforming, i.e., the green ware, suitable for the inversion to the cordierite by baking, can be attained by all of much known techniques. It can be made the form of preforming only by mixing with the suitable organic substance and pressing a batch according to the porosity of a request of a cordierite product, or you may fabricate by hot pressing.

[0020]

A desirable shaping technique is extrusion to commercial production of a cordierite ceramic product with a thin wall like a plate or a ceramic honeycomb. The batch mixture suitable for extrusion molding can be created from a dry batch by mixing a batch with a suitable liquid vehicle. This vehicle may be a water list from the carbonaceous extrusion assistant required to give sufficient reinforcement to prevent breaking, before the green ware after a plastic moldability and shaping calcinating in batch. Or an extrusion assistant is also mixable with a ceramic batch ingredient.

[0021]

The hydrocarbon ingredient of a liquid with the evaporation, oxidation, or decomposition temperature lower than about 600 degrees C which usually contains methyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, stearin acid alkali, wheat flour, a starch paste, a glycerol, and an organic binder like a wax, or a solid-state is contained in a carbonaceous extrusion assistant. Since plasticity is high enough, this kind that generally contains 20 - 35% of water of batch can fabricate preforming thinner than 1mm easily by extrusion very small [ a wall dimension ]. This plasticization batch can be fabricated simple also with rolling or a press again, and subsequently, the components rolled out or pressed are used as it is, or are assembled by the complicated configuration by baking before.

[0022]

Furthermore, although batch mixture contains the graphite and cherry \*\*\*\* suitable for using as a pore formation agent, a wood chip, a sawdust, and starch, it can also contain in these the other carbonaceous ingredients which are not limited.

[0023]

Generally the conventional baking approach used in order to convert a plasticization batch, i.e., a raw ceramic base, into a cordierite content ceramic product, as mentioned above produces the temperature gradient between the interior, the outside surface, i.e., the surface, by exoergic emission, i.e., a core. Emission of this organic substance, i.e., a carbonaceous ingredient, is for about 100-600 degrees C about the above-mentioned organic binder, and is started among about 500-1000 degrees C about ingredients, such as

the above-mentioned graphite. the stress to which the heat generated in the periphery section, i.e., a surface, can still exceed the reinforcement of mold goods -- being generated -- enough -- coming out -- being certain -- \*\*\*\* -- although it can say and stripping is carried out comparatively easily, since stripping of the heat generated with the core of a ceramic object is not carried out for the insulation of cellular structure and a cordierite ceramic object, it is much more troublesome. Drawing 1 shows typical surface / core temperature distribution of the conventional baking cordierite ceramic honeycomb object which is not desirable. The temperature gradient of drawing is the magnitude from which it is easy to produce not only a baking crack but heat reason deformation on the created baking object, and it becomes it. It seems that the above-mentioned phenomenon becomes strong, so that the amount and classes of ingredient, such as an organic-binder used in order to maintain the structural integrity of a cellular object further, so that the cell wall of a cellular object becomes thin, and, so that a cel consistency becomes high, and graphite, increase.

[0024]

It is obtain in 2 phase baking process that the raw honeycomb structure voxel ground is calcinate in a firing environments with the temperature and time amount which are sufficient for a cordierite ceramic product without a desired crack start emission of a carbonaceous ingredient, introduce into the carbonaceous ingredient emission field of a furnace the gas which does not contain the fluorine which contains O<sub>2</sub> [ fewer than about 20% ] first, and fully attain if the approach of this invention is follow. Generally emission of a carbonaceous ingredient, for example, a binder, is started among about 100-600 degrees C depending on the class of organic binder, and, on the other hand, generally, graphite is removed among about 500-1000 degrees C. Therefore, in the above-mentioned carbonaceous ingredient emission phase, according to whether generally the graphite of an amount with a ceramic object is included, it is higher than the 1st aforementioned temperature requirement, or it is required to heat to the 1st temperature higher than the 2nd temperature requirement.

[0025]

It is thought that the installation to the furnace ambient atmosphere of the hypoxia gas which does not contain the fluorine under carbonaceous ingredient emission mitigates the crack initiation of a baking cordierite ceramic according to the following phenomena although bound [ plan ] to the theory. Crack mitigation is essentially based on control of the exothermic reaction generally started as a result of carbonaceous ingredient emission. This exothermic reaction control decreases a temperature gradient, and the thermal stress this temperature-gradient reduction starts a ceramic product further is reduced. or [ that the above-mentioned effectiveness is permuted by the hypoxia gas by which O<sub>2</sub> in a firing environments does not contain a fluorine about the view of the temperature-gradient reduction following exothermic-reaction control and this ] -- or it dilutes and it theorizes are based on reduction of that O<sub>2</sub> amount which can be used for a reaction with the organic substance which therefore exists in the ceramic inside of the body is decreasing, i.e., exothermic reaction, and generating of C+O<sub>2</sub> ->CO+ heat.

[0026]

Drawing 2 is the simple plan showing the gestalt of operation of a part of tunnel kiln for performing the baking process according to this invention. In the gestalt of this operation, a tunnel kiln 10 includes the carbonaceous ingredient emission field 12 which has a sintering (not shown in drawing) field down-stream, i.e., an emission field, and the plenum chamber field 14 of the upstream of an emission field. An emission field covers an about 100-600-degree C carbonaceous ingredient emission temperature requirement. Extending according to the class of ceramic ingredient calcinated by the tunnel kiln can also contract the temperature requirement of an emission field. For example, the temperature requirement of an emission field can be extended about the ceramic ingredient which also contains graphite in addition to an organic binder (to 1000 degrees C).

[0027]

It leads as effectively [ the \*\* gas network of a tunnel kiln ] as at least one impregnation section to which each of a conduit tube leads including the \*\* gas conduit tubes 16, 18, 20, 22, and 24 of the lot which die length differed, respectively and was piped independently, respectively effective in the interior of the carbonaceous ingredient emission field 12 of a tunnel kiln. By minding the impregnation section combined with the above-mentioned conduit tube and each conduit tube, hypoxia gas can be introduced into the firing environments of an emission field so that the amount of oxygen of a carbonaceous ingredient emission field may be decreased. The location of the following [ in / in the impregnation section which leads to the interior of kiln / the interior of a tunnel kiln especially an emission field, and an emission field ]: It is designed so that it may be well-informed about one or these combination of the head linings 30A and 30B of bottom of combustion burner 26 and kiln truck 28, and kiln, and the kiln side attachment wall 32. Furthermore, a \*\*

gas network includes the impregnation port 36 allotted to the conduit tube 34 and the plenum chamber field 14. Refer [ rather than ] to the U.S. temporary patent application 60th which is contained in this specification as reference and which was transferred to the coincidence of copending application / No. 067 or 615 for detailed explanation about this tunnel kiln, a \*\* gas network, and induction.

[0028]

The hypoxia gas which does not contain a fluorine is poured into an emission field during carbonaceous ingredient emission through any one or those combination of the above-mentioned insufflation port where all are experientially set to be effective and/or the most efficient.

[0029]

In one of the gestalten of operation, installation of the hypoxia gas which does not contain the fluorine through the combustion burner section 26 is attained by the installation to the combustion-air fan for burners allotted to the carbonaceous ingredient emission field. By introducing low O<sub>2</sub> gas into the burner arranged on the emission field through the inlet port of the blower which supplies a combustion air, the oxygen content of the combustion air supplied can be freely prepared now. The gas with few oxygen contents is introduced into a nozzle mixing burner on sufficient level to maintain stable burner actuation (by O<sub>2</sub> low concentration of 16%).

[0030]

The gestalt of the 2nd operation includes the thing which introduce the combustion burner section O<sub>2</sub> by 26 and for which air with few [ independently ] O<sub>2</sub> contents is introduced with a combustion air. It is used in order for a combustion air, i.e., the primary air, to maintain a stoichiometric fuel / excess air ratio, Independently of a combustion process, from a combustion burner, although the gas with few O<sub>2</sub> contents which are additional air, i.e., the secondary air, on the other hand is a lower stream of a river a little, it is introduced near it. In other words, the conventional atmospheric air to which gas with few oxygen contents is supplied by the fan is permuted, or it is mixed with it.

[0031]

As a result which permutes the excess air with many oxygen contents used conventionally [ :(1) ] by installation of gas with few oxygen contents to the above-mentioned combustion burner by gas with few oxygen contents also in the gestalt of which operation " -- cold" -- while acquiring two advantages of the high-speed maintenance which contributes to generation of a generation [ of flame temperature ]; and a burner with big (2) volume 'products of combustion', i.e., good temperature distribution, -- a burner -- common -- \*\* and others or \*\*\*\* -- things are made. In other words, each above-mentioned advantage contributes to lowering the oxygen level of a combustion ambient atmosphere greatly, without [ without it throws away the advantage of lower burner flame temperature, and ] introducing superfluous oxygen into a carbonaceous ingredient emission field. Furthermore, the homogeneous improvement of combustion temperature is also obtained.

[0032]

Installation of the hypoxia gas which does not contain the fluorine to the space formed between the kiln truck through bottom of truck 28 and the base of a furnace raises the pressure of this space, and, therefore, suppresses penetration of the "atmospheric air" (20.9% of oxygen densities) to the combustion ambient atmosphere of kiln to the minimum. That is, the gas installation to the bottom space of a truck "pressurizes" this space substantially, and, therefore, restricts conventionally the amount of the atmospheric-air oxygen drawn in this space of negative pressure. This has a desirable burner by the fact that make products of combustion and this product is emitting the carbonaceous ingredient of the shape of the shape of a particle, and a gas. The part as which the effectiveness of the gas installation through the truck lower part is regarded by the conventional baking approach and the tunnel kiln is an improvement of the condition that the bottom field of a truck generally shows negative pressure by suction of a kiln exhaust air system. Then, intake of the atmospheric air, i.e., air with many oxygen contents, to which these negative pressure surrounds the bottom field of kiln and a truck is caused, and, therefore, atmospheric gas with many oxygen contents is made to advance considerably into kiln. Especially the atmospheric air drawn in kiln (20.9% of oxygen is contained) has remarkable effect on a kiln ambient atmosphere, The ambient atmosphere of the hyperoxia is usually (12% is surpassed) conventionally given to the kiln of a design very much, and the baking environment which is easy to build the wear into which the crack therefore went in start batch with many organic matter contents is produced.

[0033]

About the above-mentioned installation under a truck, it must care about that the volume of gas required "to pressurize" this space by minimization of decreasing [ the abundance of oxygen ]; and the bottom space of

(2) cars is reduced, so that the volume of the gas sent into the following bottom space of principle:(1) truck is large.

[0034]

each installation of gas with few oxygen contents through the head-lining ports 30A and 30B or the side-attachment-wall port 32 dilutes or permutes the firing environments which was mainly rich in oxygen -- as - \*\*\*\*\*. This effectiveness is very small although there is some pressure buildup in some pressure effect, i.e., emission field. Being [ namely, ] in the inlet port of an emission field, the head-lining impregnation port of the plenum chamber field 14 allotted immediately down-stream plays the role of a duplex which lowers the oxygen content of a firing environments-by-dilution-and which is called \*\*\*\*\* as building an "air-curtain" at the inlet port of the emission field instead of \*\*\*\*\* like. The final result is being able to give important versatility, when preparing firing-environments distribution so that the minimum oxygen level in the field to which the oxygen level in each of the area where a head-lining port's operates can be changed also for the "hypoxia gas" installation in which head-lining port, and the carbonaceous volatile matter of a peak is emitted may be maintained.

[0035]

The installation of gas with few [ usually ] O<sub>2</sub> pressurized contents to the plenum chamber field space of negative pressure according to the approach of this invention "pressurizes" this space substantially, and restricts substantially the amount of atmospheric-air (O<sub>2</sub>20.9%) oxygen therefore drawn in the plenum chamber space of negative pressure. This is the effectiveness mentioned above about the bottom space of a truck, and the same effectiveness. The dilution effect by gas installation produces the result which compounds with the pressure effect of installation and lowers considerably the oxygen abundance in a down-stream emission field. This part of the continuation kiln of a design usually has negative pressure by suction of the exhaust air system of kiln conventionally as well as the bottom space of a truck mentioned above. Although the "closure" of the plenum chamber field is not completely carried out by installation of gas with few O<sub>2</sub> concentration contents, the above-mentioned pressurization is effective in suppressing leakage penetration enough, and if it combines with "hypoxia gas" sending from another introductory port, the oxygen level within a firing environments conventionally reduced as compared with the kiln of a design will be obtained.

[0036]

As for the gas which does not contain the fluorine introduced into the firing environments of an organic substance emission field, it is desirable that it is what makes it the volume and contains O<sub>2</sub> [ fewer than about 20% ], and it is still more desirable that there is less O<sub>2</sub> than about 18%. You may consist of the source of hypoxia gas which does not contain a fluorine sucking out carrying out recycling of the products of combustion, and only returning it to an emission field, i.e., products of combustion, cooling, and reintroducing and returning to a carbonaceous ingredient emission field in the gestalt of this operation. Or the source of external products of combustion, i.e., a products-of-combustion generator, is used for generation of products of combustion, and this products of combustion can also be continuously introduced into an emission field.

[0037]

In the gestalt of desirable operation, the gas which does not contain a fluorine includes the products of combustion which is the following, makes, is generated and is reintroduced into kiln. It is known that kiln contains volatilization and/or an imperfect reaction carbonaceous ingredient in the products of combustion of kiln, i.e., exhaust air, with an unreacted ingredient. The products of combustion (POC) containing these emitted volatilization and/or imperfect reactions thru/or unreacted carbonaceous ingredients is removed from kiln through the \*\*\*\*\* gas duct network which leads to an emission field effectually.

[0038]

When drawing 3 is referred to here, recurrence / \*\* gas network which can reintroduce and return kiln, a \*\*\*\*\* gas duct network, and POC to the emission field of kiln are shown simple. Especially POC is the following, and a supplied air is made, generated and carried out. POC or exhaust air containing the emitted volatilization and/or imperfect reaction thru/or unreacted carbonaceous ingredient is generated in the carbonaceous ingredient emission field 40 of kiln, it goes into the exhaust air gas duct network 42, and exhaust gas is processed with the afterburner 44 with which any imperfect reactions or the unreacted carbonaceous ingredient which remains into exhaust gas also burns. Subsequently the processed exhaust gas / POC is returned to the carbonaceous ingredient emission field of kiln through recurrence / \*\* gas network 46. The heat exchange machine 48 which cools POC/exhaust gas to the temperature suitable for the resending mind to the emission field 40 of kiln is contained in this recurrence / \*\* gas network 46. It is

POC, therefore in order to control the temperature and the amount of O<sub>2</sub> by which a supplied air is finally carried out to kiln, the air bleeders 52 and 54 by whom each is used are contained in bypass piping 50 list at recurrence / \*\* gas network 46. The means of others for changing the oxygen level in POC returned and introduced into kiln is made to increase the following : (1) afterburner combustion airs (up to excess O<sub>2</sub>50%). N<sub>2</sub> of the amount in means; and (2) afterburner combustion air which produce POC with many O<sub>2</sub> contents finally introduced into the organic substance emission field of kiln is included, and a means to reduce O<sub>2</sub> level reintroduced into the emission field of kiln is included. Finally, the supplied air of POC/exhaust air can be carried out to the emission field of kiln through the above-mentioned \*\* gas network, and it can become either the main source of supply of the hypoxia concentration gas which does not contain a fluorine, or an auxiliary source of supply.

[0039]

As for the hypoxia gas which does not contain a fluorine, it is desirable that about 95% of nitrogen is included at least. In the gestalt of this operation, a nitrogen source includes the source of the compressed air passed through the diaphragm which removes the oxygen of an initial complement, and other impurities so that the gas containing 95% of required and desirable nitrogen may be built. The gestalt of another operation of a nitrogen source contains a liquefaction compression nitrogen gas network.

[0040]

the source of hypoxia gas which does not contain the fluorine used -- not being concerned -- some carbonaceous ingredients -- it is necessary to introduce gas between emission at a rate from which the firing environments in an emission field which makes it the volume and contains O<sub>2</sub> [ fewer than about 12% ] and desirable O<sub>2</sub> [ fewer than about 10% ] is acquired

[0041]

after the above-mentioned initial carbonaceous ingredient emission baking phase, further, with the time amount and temperature which are sufficient for starting inversion of the raw ceramic honeycomb structure voxel ground to the baking honeycomb object whose main crystal phase is cordierite, and fully attaining, a raw ceramic base is boiled as usual and calcinated. When a ceramic ingredient consists of a cordierite content ceramic, generally the temperature of the range of 1340-1450 degrees C is suitable for the above-mentioned purpose.

[0042]

He can understand this invention still better by referring to the following detailed examples which only meant explaining the approach desirable now for carrying out this invention.

[0043]

Example One example conducted the separate baking experiment of three examples which is a contrast baking experiment. Two sorts of ceramic batches, the batch 1, and batch 2 suitable for manufacture of a cordierite content ceramic object were created. These two sorts of batches consist of clay-talc-alumina batches containing the carbonaceous ingredient, the binder, the plasticizer, and lubricant of a certain amount as usual which are easy to finish with the result which shows the crack initiation ratio which is understood that it generally causes a problem by the standard tunnel kiln calcinating method, namely, cannot be admitted to a component (inorganic substance) list by wear manufacture, respectively. In a batch 1, on the other hand, a batch 2 contains 91.8% of inorganic substance, and 8.9% of organic substance including 90.3% of inorganic substance, and 9.7% of organic substance. Each % is weight % here. Each of two sorts of said batches was fully mixed about each baking experiment, and the homogeneity batch was formed.

[0044]

Each batch was separately created from the dry batch ingredient. After adding the water of about 31% of amount of total batch weight to a dry batch, the obtained wet batch was mixed by the Littleford (Littleford) mixer over sufficient time amount to obtain a homogeneous batch. Cell wall object thickness carried out extrusion molding of each of a mixed batch to the 4 mils (about 0.102mm) honeycomb base in the diameter of 4.16 inches (about 105.7mm), die length of 4.5 inches (about 114.3mm), and 600 cel / square inch (about 93 cels / cm<sup>2</sup>).

[0045]

The separate baking experiment of three examples and the baking experiments 1-3 were conducted. Installation of the gas which was rich in the nitrogen to a carbonaceous ingredient emission field ambient atmosphere was included in the baking experiments 1 and 2. In the baking experiment 3 for contrast, gas installation to a carbonaceous ingredient release field was not performed, namely, it considered as the standard hyperoxia firing environments. Table I divides kiln into the area with a number of 15, in order to have a discussion easy (refer to drawing 2 ), and it shows the amount of installation of the gas which was

rich in the nitrogen in the baking experiments 1 and 2 (the cubic-feet unit (cfh) and cube metric unit (m<sup>3</sup>/h) per hour). The controlled atmosphere which was rich in the introduced nitrogen is gas containing 97.0% of nitrogen, It generated through atmospheric air to the diaphragm type oxygen eliminator. The introductory gas which was rich in nitrogen was supplied to areas 6-12 through the easy nozzle allotted to; and (4) head linings in the area 5 through the head-lining nozzle allotted to;(3) crown (crown) fan in areas 2 and 3 through the nozzle allotted to the plenum chamber under;(2) truck through the easy nozzle allotted to :(1) plenum chamber of kiln.

[0046]

[Table 1]

表 I

窒素導入部	焼成実験 1: 窒素導入量		焼成実験 2: 窒素導入量	
	(cfh)	(m <sup>3</sup> /h)	(cfh)	(m <sup>3</sup> /h)
前室	10,000	283.2	10,000	283.2
台車下 - 区域 2 及び 3	0	0	5,000	141.6
天井 - 区域 5	4,000	113.3	4,000	113.3
天井 - 区域 6	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域 7	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域 8	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域 9	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域 10	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域 11	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域 12	2,000	56.6	2,000	56.6

In each of a baking experiment of three examples, 90 raw honeycomb bases of a batch 1 and 90 raw honeycomb bases of a batch 2 were placed on the base material according to individual, and it put on the kiln truck with a sufficient number to fill a kiln truck of "dummy" wear objects. In each baking experiment, kiln was passed for the wear put on 6-10 sets of kiln trucks at fixed spacing. The baking cycle was made to be received for every one truck in each baking experiment, carrying out the monitor of the temperature change from the exposure oxygen content related to wear quality, and laying temperature.

[0047]

Each baking object of the kiln truck which carried out the monitor of the rate of crack reduction in comparison with the level seen by the conventional baking (experiment 3) was inspected visually and checked. Table II shows the wear [ the experiment 3 / each / of two sorts of baking experiments ] crack reduction ratio according to this invention. If the result of Table II is seen, with the baking ceramic honeycomb object which created all in the baking experiments 1 and 2 which have taken in installation of the controlled atmosphere which was rich in the nitrogen to a carbonaceous ingredient emission field, the ratio of the baking ceramic honeycomb object containing a crack is quite low clearly.

[0048]

[Table 2]

表 II

	クラック低減率	
	焼成実験 #1	焼成実験 #2
バッチ 1	85%	88%
バッチ 2	99%	78%

It is thought that reduction of the ratio of the ceramic object into which crack mitigation, i.e., a crack, went as mentioned above is based on control of the exothermic reaction probably produced generally in

carbonaceous ingredient emission. As for the kiln truck which carried the inspected wear about each of the baking experiments 1-3, the monitor of the scale of the temperature change from laying temperature, i.e., calorific value, was carried out. Table III shows the temperature change of each truck when each kiln truck has passed through the areas 3-5 (refer to drawing 2 about the location of an area) which are the principal pieces of an emission field in each of three sorts of experiments. The temperature measured in each area is crown temperature (T1), left wall temperature (T2), and right wall temperature (T3).

[0049]

[Table 3]

表 III

区域番号	設定温度 (°C)	焼成実験 #1			焼成実験 #2			焼成実験 #3		
		T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
3	146				110	168	145	273	241	266
4	200				172	221	178	288	260	275
5	249	243	253	246	249	249	235	285	265	255

If Table III is seen, it is clear that the above-mentioned exothermic reaction control is starting. That is, although the temperature of the areas 3-5 of the baking experiment 3 is quite high and generating of the substantial exothermic reaction in this contrast baking experiment is therefore shown, the temperature measured in areas 3-5 to the baking (gas which was rich in nitrogen was introduced into emission field) experiments 1 and 2 remains comparatively near the laying temperature. Drawing 4 compares the temperature change from the laying temperature in the baking experiments 2 and 3, and shows the above-mentioned effectiveness still more clearly.

[0050]

As explained in full detail in the top, O<sub>2</sub> in a firing environments theorizes the view of the temperature-gradient reduction following the above-mentioned exothermic reaction control and this by this example as a result permuted or diluted with the hypoxia gas which is nitrogen, and which does not contain a fluorine. Table IV shows the average percentage of the oxygen which exists in each of a carbonaceous ingredient emission area (1-10) at each period of a baking experiment of three examples. Such oxygen level expresses the oxygen content which existed when the inspected wear passed through areas 1-10. If Table IV is seen, it is clear that the oxygen content is decreasing through the emission areas 1-10 compared with the standard baking experiment 3 in the baking experiment of two examples which incorporated installation of the controlled atmosphere which was rich in nitrogen. That is, it is shown that O<sub>2</sub> amount which can use the emission field firing environments of the baking experiments 1 and 2 for a reaction with the organic substance which should be removed is decreasing. The above-mentioned oxygen decrease effectiveness of nitrogen installation is shown still more clearly by drawing 5 [ the oxygen content of the baking experiment 3 / oxygen content / of the baking experiments 1 and 2 ].

[0051]

[Table 4]

表 IV

区域番号	焼成実験 #1 O <sub>2</sub> %	焼成実験 #2 O <sub>2</sub> %	焼成実験 #3 O <sub>2</sub> %
1	14.2	12.9	20.1
3	13.2	12.0	19.0
5	11.3	10.1	16.9
7	9.5	8.4	15.0
9	11.8	11.1	15.8
11	12.6	12.0	15.0
13	13.8	13.8	14.2
15	12.8	12.8	13.2

In the above-mentioned example required in order to start exothermic reaction depressor effect effectually, the concentration of the hypoxia gas which does not contain the fluorine which is nitrogen will change to the dimension of a presentation and a ceramic object and the configuration, the wear load, and the list according to the factor of the cell wall object dimension which a ceramic object has and the number of cels, and many further include for a kiln configuration and the baking schedule use. Therefore, the hypoxia gas concentration which does not contain the fluorine required of a firing environments required to start exothermic reaction depressor effect must be experientially defined about each ceramic / kiln system. [0052]

By introducing the hypoxia gas which does not contain a fluorine to a carbonaceous ingredient emission field according to shaping of the ceramic honeycomb structure object of this invention, and a baking process, the oxygen content of an emission field is reduced and generating of the exothermic reaction therefore followed on emission of a carbonaceous ingredient generally is controlled so that clearly from the above-mentioned explanation. That is, the ceramic honeycomb structure object fabricated and calcinated according to this invention shows the temperature gradient between the inside part of the ceramic object which fits far manufacture of the baking ceramic structure without heat deformation and a temperature reason crack, and a lateral part.

#### [Brief Description of the Drawings]

#### [Drawing 1]

It is the graph which shows the temperature gradient between the core of the ceramic honeycomb structure object which is fabricated by the conventional baking approach and calcinated, and a surface. [Drawing 2] It is the schematic drawing showing the tunnel kiln equipment which can be been [ equipment / it ] suitable and used for the operation of a process which calcinates the ceramic honeycomb structure object according to this invention. [Drawing 3]

In order to calcinate the ceramic honeycomb structure object according to this invention, it is the schematic drawing of exhaust air gas duct SHITEMU for using for a process. [Drawing 4]

It is the graph which compares exothermic reaction by that of the exothermic reaction produced by carbonaceous ingredient emission of the process of this invention for calcinating a ceramic honeycomb structure object, and a standard baking process. [Drawing 5]

It is the graph which measures the oxygen density under carbonaceous ingredient emission of the process of this invention for calcinating a ceramic honeycomb structure object, and the oxygen density in a standard baking process. [Description of Notations]

10 Tunnel Kiln 12 Carbonaceous Ingredient Emission Field 14 Plenum Chamber Field 16, 18, 20, 22, 24 \*\*  
Gas Conduit Tube 26 Combustion Burner 40 Organic Substance Emission Field 44 Afterburner 46 Heat Exchange Machine

---

[Translation done.]

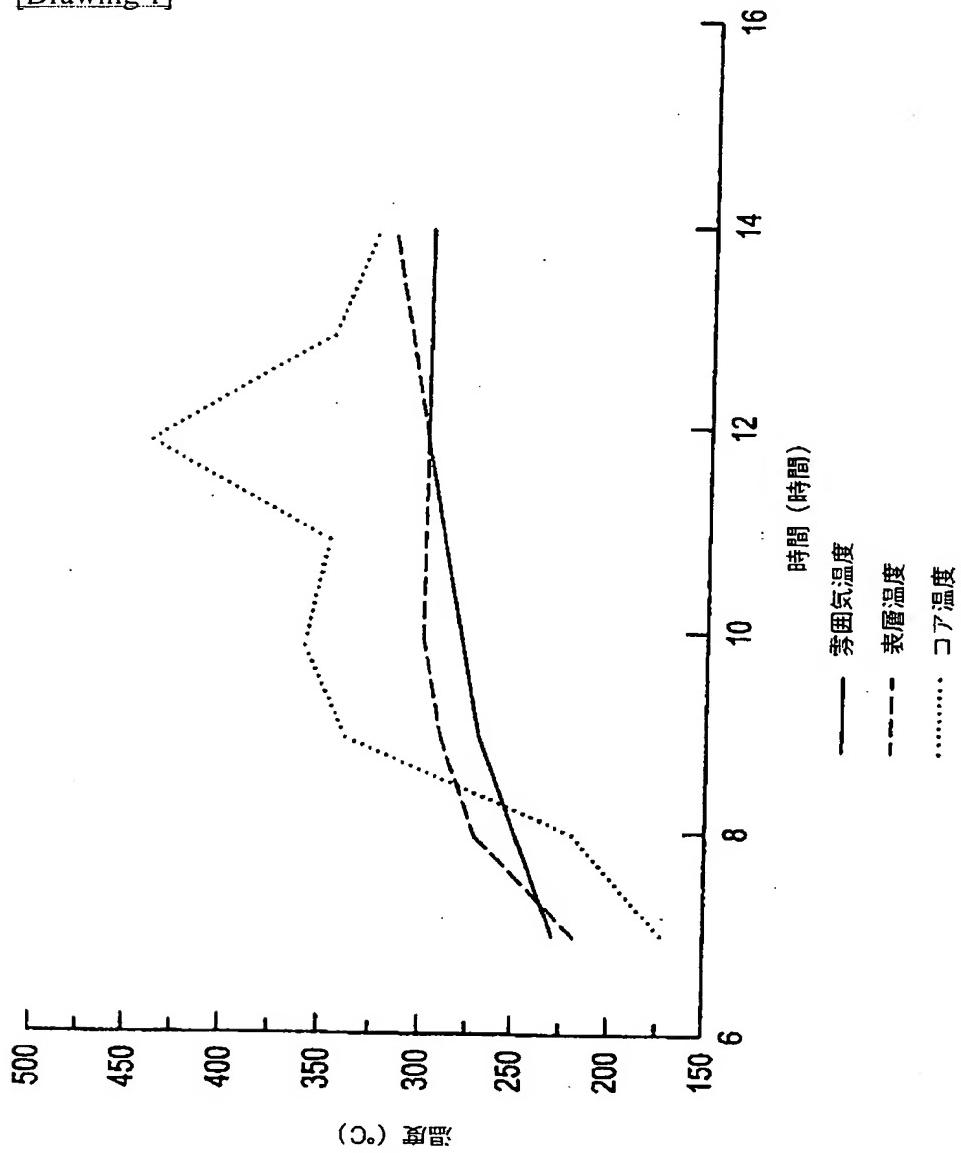
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

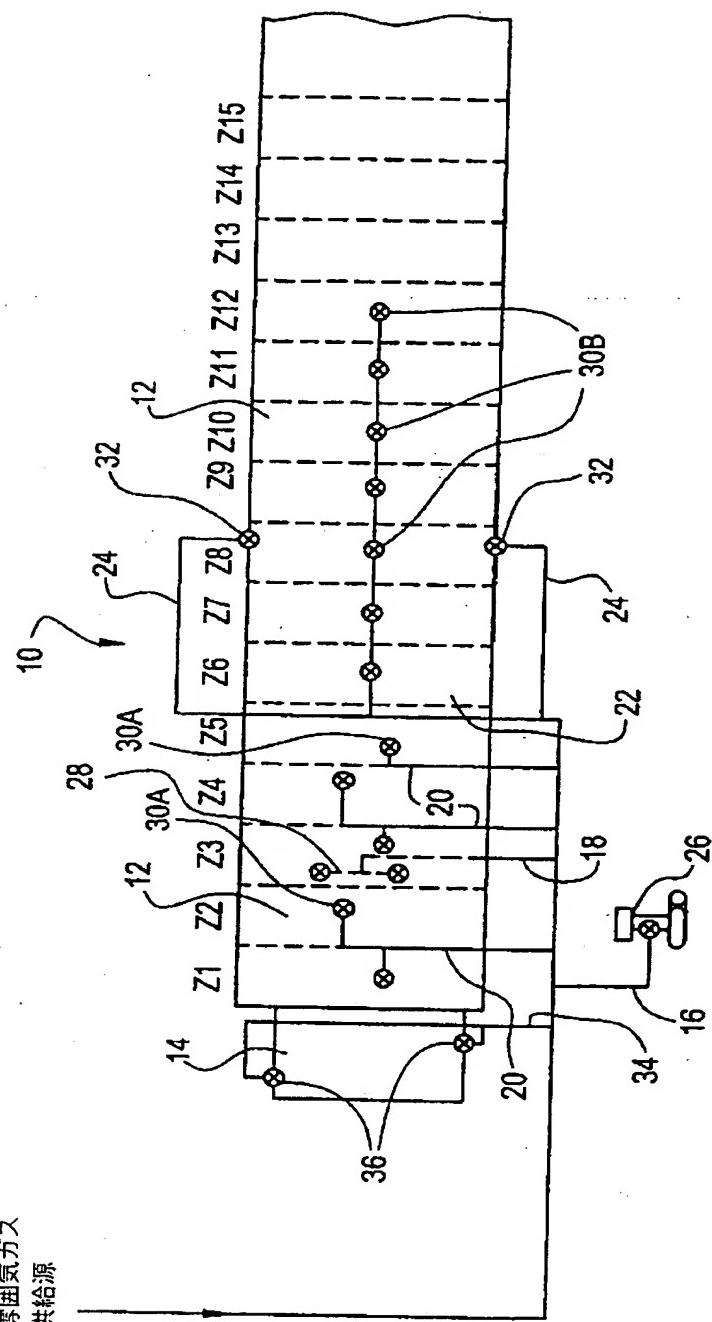
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

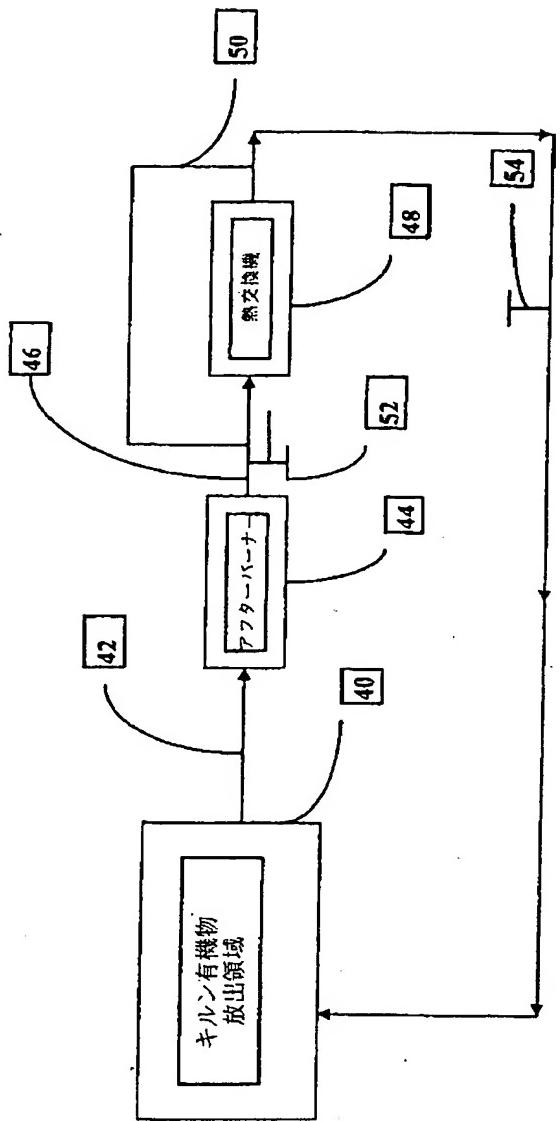
[Drawing 1]



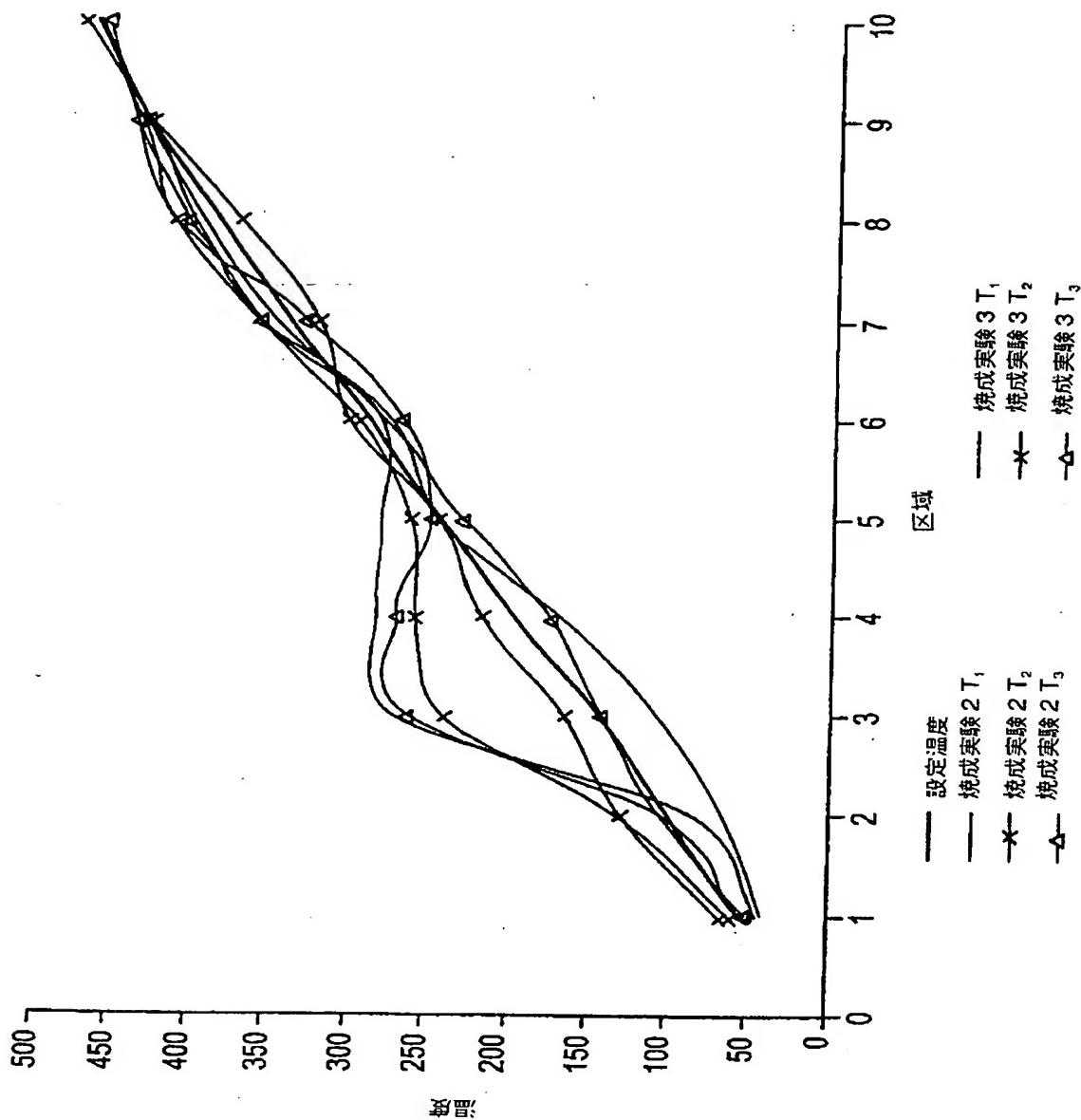
[Drawing 2]



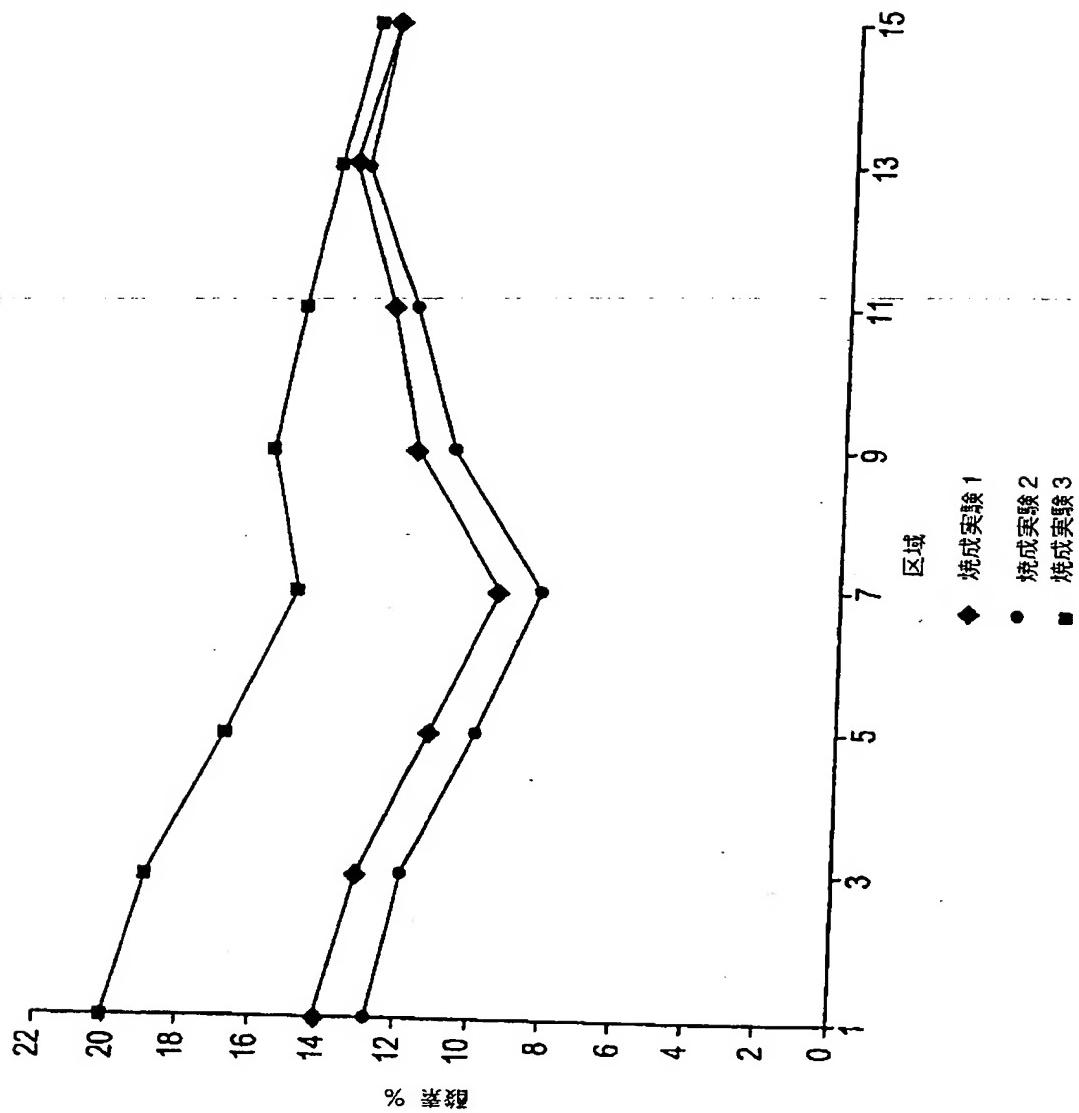
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2001-524451

(P2001-524451A)

(43)公表日 平成13年12月4日(2001.12.4)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

C 04 B 35/64  
35/195

F I

C 04 B 35/64  
35/16

マークト<sup>®</sup>(参考)

A 4 G 0 3 0  
A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

(21)出願番号	特願2000-523173(P2000-523173)
(86) (22)出願日	平成10年11月23日(1998.11.23)
(85)翻訳文提出日	平成12年6月2日(2000.6.2)
(86)国際出願番号	PCT/US98/25024
(87)国際公開番号	WO99/28269
(87)国際公開日	平成11年6月10日(1999.6.10)
(31)優先権主張番号	60/067,154
(32)優先日	平成9年12月2日(1997.12.2)
(33)優先権主張国	米国(US)
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), BR, CN, ID, JP, KR

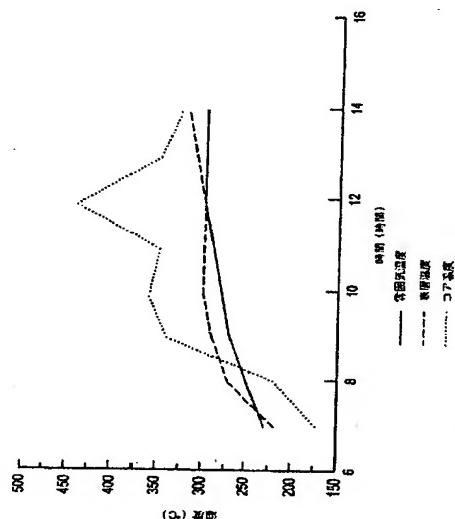
(71)出願人	コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14831 コーニング リヴァーフロント ブラザ 1
(72)発明者	ダル, アラン ティー アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14903 エルミラ サバーバン ドライヴ 45
(72)発明者	ゲオルギュ, トゥダー シー アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870 ペインテッド ポスト ウィロー ドラ イヴ 29
(74)代理人	弁理士 柳田 征史 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】セラミックハニカム体の焼成方法

(57)【要約】

炭素質材料、例えば有機結合剤を含む生コージェライトーセラミックハニカム構造素地の焼成方法は、2つのプロセスフェーズを含む。第1のフェーズは焼成雰囲気に体積にして20%より少ないO<sub>2</sub>を含むフッ素を含まない低酸素ガスを導入しながら炭素質材料の放出を開始し十分に達成するに足る温度及び時間をもって焼成雰囲気内で生ハニカム構造素地を焼成することを含む。炭素質材料が十分放出された後の第2のフェーズは、生セラミックハニカム構造素地の焼成ハニカム体への転化を開始し十分に達成するに足る時間及び温度をもって生素地を従来通りに焼成することを含む。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 セラミックハニカム構造体を作成する方法において：

焼成セラミックハニカムをつくることができる既定の量の焼結可能な原材料からなるバッチ混合物を配合する工程；

可塑性混合物を形成するために、前記原材料を有効量の炭素質材料と一緒に混合する工程；

前記原材料を生ハニカム構造素地に成形し、次いで前記生ハニカム構造素地を乾燥する工程；

体積にして約20%より少ないO<sub>2</sub>を含むフッ素を含まない低酸素ガスを焼成雰囲気に導入しながら、前記炭素質材料の放出を開始し十分に達成するに足る温度及び時間をもって、前記焼成雰囲気中で前記生ハニカム構造体素地を焼成する工程；

を含むことを特徴とする方法。

【請求項2】 前記バッチ混合物が、各々が該バッチ中に効果的な量で含まれる、カオリンクレイ、タルク、アルミナ及びその他のコーチェライト形成材料の混合物を含み、他の原材料と組み合わされて、主結晶相がコーチェライトである焼成ハニカム体をつくることができる特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記生セラミックハニカム構造体素地の焼成ハニカム体への転化を開始し十分に達成するに足る時間及び温度をもって前記生セラミックハニカム構造体素地を焼成する工程をさらに含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項4】 前記フッ素を含まない低酸素ガスが体積にして約18%より少ないO<sub>2</sub>を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記炭素質材料が約600℃より低い揮発温度、分解温度または蒸発温度を有する液体または固体の炭化水素材料を含むことを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項6】 前記炭素質材料が高分子結合剤を含むことを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項7】 前記炭素質材料が炭化水素油またはワックス結合剤を含むこ

とを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項8】 前記炭素質材料がグラファイトを含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項9】 導入される前記フッ素を含まない低酸素ガスが少なくとも約95%の窒素を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項10】 導入される前記フッ素を含まない低酸素ガスが少なくとも約97.5%の窒素を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項11】 前記炭素質材料放出期間中に、約12%より少ないO<sub>2</sub>を含む焼成雰囲気が得られるような速度で前記フッ素を含まない低酸素ガスが導入されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項12】 前記炭素質材料放出期間中に、約10%より少ないO<sub>2</sub>を含む焼成雰囲気が得られるような速度で前記フッ素を含まない低酸素ガスが導入されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項13】 体積にして約20%より少ないO<sub>2</sub>を含むフッ素を含まない低酸素ガスを前記焼成雰囲気に導入する前記工程が、前記放出された炭素質材料を含むいかなる燃焼生成物も除去し、前記燃焼生成物中のいかなる不完全反応または未反応の炭素質材料も燃焼させるアフターバーナーによって前記燃焼生成物を処理し、前記処理された燃焼生成物を前記焼成雰囲気に再導入して戻す工程を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項14】 ある量の炭素質材料を含み、焼成ハニカム体にすることができる既定量の焼結可能な原材料を含む、生セラミックハニカム構造体素地を焼成する方法において：

体積にして約20%より少ないO<sub>2</sub>を含むフッ素を含まない低酸素ガスを焼成雰囲気に導入しながら、前記炭素質材料の放出を開始し十分達成するに足る温度及び時間をもって前記焼成雰囲気中で前記生ハニカム構造体素地を焼成する工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項15】 前記フッ素を含まない低酸素ガスが体積にして約18%より少ないO<sub>2</sub>を含むことを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項16】 前記焼結可能な原材料が、各々が効果的な量で含まれる、

カオリンクレイ、タルク、アルミナ及びその他のコーチェライト形成材料の混合物を含み、他の原材料と組み合わされて、主結晶相がコーチェライトである焼成ハニカム体をつくることができることを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項17】 前記生セラミックハニカム構造体素地の焼成ハニカム体への転化を開始し十分に達成するに足る時間及び温度をもってさらに加熱する工程を含むことを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項18】 前記炭素質材料が約600℃より低い揮発温度、分解温度または蒸発温度を有する液体または固体の炭化水素材料を含むことを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項19】 前記炭素質材料が高分子結合剤を含むことを特徴とする請求項18記載の方法。

【請求項20】 前記炭素質材料が炭化水素油またはワックス結合剤を含むことを特徴とする請求項18記載の方法。

【請求項21】 前記炭素質材料がグラファイトを含むことを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項22】 前記フッ素を含まない低酸素ガスが少なくとも約95%の窒素を含むことを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項23】 前記フッ素を含まない低酸素ガスが少なくとも約97.5%の窒素を含むことを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項24】 少なくとも前記炭素質材料放出期間中は、12%より少ないO<sub>2</sub>を含む焼成雰囲気が得られるような速度で前記フッ素を含まない低酸素ガスが導入されることを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項25】 少なくとも前記炭素質材料放出期間中は、約10%より少ないO<sub>2</sub>を含む焼成雰囲気が得られるような速度で前記フッ素を含まない低酸素ガスが導入されることを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項26】 体積にして約20%より少ないO<sub>2</sub>を含むフッ素を含まない低酸素ガスを前記焼成雰囲気に導入する前記工程が、前記放出された炭素質材料を含むいかなる燃焼生成物も除去し、前記燃焼生成物中のいかなる不完全反応または未反応の炭素質材料も燃焼させるアフターバーナーによって前記燃焼生成

物を処理し、前記処理された燃焼生成物を前記焼成雰囲気に再導入して戻す工程を含むことを特徴とする請求項14記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

本出願は、Dull等による、「セラミックハニカム体の焼成方法」と題する、1997年12月2日に出願された、米国仮特許出願第60/067,154号の特許を主張する。

**【0002】**

本発明はセルラセラミック体の焼成方法に関し、さらに詳しくは、問題有機物を多量に含有するバッチからのセルラセラミック体の焼成方法に関する。

**【0003】****発明の背景**

ハニカム形状のセラミック製品ないしセラミックハニカム構造体、すなわちセルラ型セラミック体は、セラミック材料を水並びに、可塑化されたバッチを形成するための押出助剤及び成形助剤を含む種々の炭素質材料と混合することにより生セラミック素地を作成し、この生素地を可塑化バッチの押し出しによりハニカム形状のセラミック素地に成形し、最後に焼成炉内でこのハニカム形状セラミック素地を既定の温度で焼成することによりつくられてきた。

**【0004】**

ハニカム構造体の上記焼成に用いられる押出助剤及び成形助剤には特に、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ステアリン酸アルカリ等のような、有機結合剤及び可塑剤及び潤滑剤が含まれる。さらに、グラファイトのようなその他の炭素質材料が細孔形成剤としてバッチに含められてきた。

**【0005】**

炭素質材料の放出または炭素質材料の分解が、大量の熱を放出する酸化すなわち発熱反応であることが知られている。発熱反応は初め成形品の表層すなわち外側部分でおこり、セラミック体の外側部分がコアより温度が高い初期温度差を生じる。引き続いて、表層すなわち外側部分の発熱反応は終結し、発熱反応領域はウエアの内部に進んでゆく。一般的な基体は良好な絶縁体であるセラミック材、例えばコーチェライトからなり、多数のチャネルを含むセルラ構造をもつから、

伝導または対流のいずれによってもセラミック体から熱を効率的に除去することは容易ではない。さらにセルラ構造のために表面積がかなり大きく結合剤の焼成雰囲気中のO<sub>2</sub>との反応が促進されるため、上記の内部発熱の影響がさらに悪化する。その結果、炭素質材料放出中にセラミック体は正または負の温度差をもつ。すなわちセラミック体のコア温度は表面及び／または表面近傍のセラミック温度より高くなるあるいは低くなる。有機結合剤等のような炭素質材料では100～600°Cの温度範囲でおこり、生セラミック素地が例えればグラファイトを含んでいれば、500～1000°Cの温度範囲でおこる上記発熱反応により、成形品の内側と外側の間にかなりの温度差が生じる。成形品内のこの温度差により成形品にクラックを生じさせ得る応力がセラミック体に発生する。この現象は大型セルラセラミック成形品あるいは多量の有機材料を含有する成形品で特に著しい。

#### 【0006】

上記温度差及びその結果生じるクラックの発生及び成長を制御し抑止するための技法がよく知られている。そのような技法の1つは、燃焼バーナーで空気を過剰に用いてバーナー炎の温度を低めて製品の温度勾配を小さくする炎を生じさせ、付随してウエア加熱速度を遅くすることを含む。しかし非常に過剰な空気は雰囲中に含まれる有機物と反応する酸素を望ましくない比率まで高め、よって放出を加速し、内部発熱反応を強める。したがって有機物放出中に発生する温度差の最小化は、非常に時間のかかる焼成スケジュール、あるいはまたキルン内の特定のウエアに慎重に適合させた焼成スケジュールにより達成されなければならない。

#### 【0007】

炭素質材料放出に影響を及ぼすための周期キルンにおける雰囲気制御の使用は一般に知られている。例えば、米国特許第4,404,166号（ウィーチ・ジュニア（Wiech, Jr.））、第4,474,731号（ブラウンロー（Brownlow）等）、第4,661,315号（ウィーチ・ジュニア等）、及び第4,927,577号（オオタカ（Ohtaka）等）を参照されたい。これらの特許の方法は周期キルンで用いるに十分有効であることが示されていたが、かなりの大気（酸素20.9%

) が焼成雰囲気に流入することから、トンネルキルンでは有効ではないと一般に考えられている。

#### 【0008】

比例焼成の代わりとしてのパルス焼成技術の使用も、周期キルンにおいて温度勾配を制御し抑制する方法として開示された。パルス焼成は高温焼成バーナー出力条件及び低温焼成バーナー出力条件のみを使用し、相当量の過剰空気（酸素）を使用することなく加熱速度を下げる。例えば、高出力焼成状態と低出力焼成状態を交互に行うバーナーを有する炉を用いてセラミック成形体を焼成する方法を開示している、ヨーロッパ特許出願第0709638号を参照されたい。この焼成技術の使用は周期キルンである程度有効でありクラックの発生の低減が得られてはいたが、このパルス焼成技法をトンネルキルンに用いる場合には難点がある。トンネルキルンの開放性のため、キルンの有機物放出区域への大気進入を別の方法によって抑制する必要がある。

#### 【0009】

したがって本発明の目的は、トンネルキルン及び周期キルンのいずれにおいてもセラミックハニカム構造体の焼成に使用するための、高品質でクラックのない製品の安定生産を確保する、改善された方法を提供することにより上述した従来技術の問題を解決することにある。

#### 【0010】

##### 発明の概要

本発明の目的は上述の問題を排除し、生ハニカム構造体素地の内側部分及び外側部分を一様に焼成することにより、クラックがより少なく、不均一な細孔がないか寸法が不均一ではないセラミックハニカム構造体を短時間で製造できるようになる、セラミックハニカム構造体を作成し焼成するためのプロセスを提供することにある。

#### 【0011】

有機物すなわち炭素質材料を含有する生セラミックハニカム構造体素地を焼成する本方法の特徴は改善された炭素質材料放出工程である。この工程は、約20%より少ない酸素を含むフッ素を含まないガスを焼成雰囲気に導入しながら炭

素質材料の放出を開始し十分に達成するに足る温度及び時間をもって焼成雰囲気中で生ハニカム構造体素地を焼成することを含む。炭素質材料が十分に放出されてしまえば、さらに生セラミックハニカム構造体素地の焼成ハニカム体への転化を開始し十分に達成するに足る時間及び温度をもって素地を従来通りに焼成することができる。

#### 【0012】

前記ガスは焼成雰囲気に存在するO<sub>2</sub>が約12%より少ない量になるような速度で導入される窒素を含むことが好ましく、O<sub>2</sub>が約10%より少ない量になることがさらに好ましい。

#### 【0013】

上記プロセスでは、焼成プロセスにおいて高O<sub>2</sub>雰囲気がフッ素を含まない低酸素ガスで置換される結果、生セラミック生地の表層とコアとの間の温度差が小さくなるから、熱変形及びクラック発生がはるかに少ない焼成セラミック体が製造される。

#### 【0014】

##### 発明の詳細な説明

本発明は、焼結に先立ち、体積にして約20%より少ないO<sub>2</sub>を含むフッ素を含まないガスの導入による低酸素焼成雰囲気中の炭素質材料の放出を実質的に達成するのに十分な温度及び時間をもってセラミック体を焼成することを含む炭素質材料の放出の結果として、いかなる有害な影響も実質的に与えずに、焼成ハニカムセラミック構造体を製造する効率的方法を提供する。

#### 【0015】

本発明は、炭素質材料放出により有害な影響を受ける可能性があり、この放出の間多量に酸素を含む雰囲気にさらされるべきではないいかなるセラミック材料にも適用できる。代表的なセラミック材料には、例えばコージェライト及びアルミナ含有セラミックがあるが、これらには限定されない。

#### 【0016】

以降本発明をコージェライト含有セラミックハニカム材料に関して説明する。しかし、前述したように、本発明がコージェライトセラミック材料に限定される

と考えてはならない。

#### 【0017】

本発明に従って作成されるコーチェライトセラミックハニカム構造体の製造に有用なセラミックバッチ用原材料は、適当ないかなる原料からも選ぶことができる。上記セラミックには高純度クレイ、タルク、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム及びマグネシア ( $MgO$ ) を生じる原材料が従来用いられ、本発明にも十分用いることができる。

#### 【0018】

押出成形極低膨張コーチェライトセラミック体の商業生産での使用に好ましいバッチ材料は、クレイ、タルク、及びアルミナであり、このクレイは一般に堆積性ではなく板状のカオリナイトクレイからなる。板状カオリンは堆積カオリナイトクレイを前処理することでつくることができ、あるいはクレイを含む原材料バッチを結晶堆積物が小板に破碎されるように処理してもよい。

#### 【0019】

ドライバッチを調製して、焼成によるコーチェライトへの転化に適するプリフォームすなわち生素地にすることは数多い既知の技法のいずれによっても達成できる。コーチェライト製品の所望の多孔度に応じて、バッチを適当な有機物と混合してプレスするだけでプリフォームの形にすることができ、あるいはホットプレス法により成形してもよい。

#### 【0020】

平板あるいはセラミックハニカムのような薄い壁体をもつコーチェライトセラミック製品の商業生産に対して好ましい成形技法は押し出しである。押出成形に適したバッチ混合物はバッチを適当な液体ビヒクルと混合することによりドライバッチから作成することができる。このビヒクルは、水並びにバッチに可塑成形性及び成形後の生素地が焼成前に壊れることを防ぐのに十分な強度を与えるに必要な炭素質押出助剤からなっていてよい。あるいは、押出助剤はセラミックバッチ材料と混合することもできる。

#### 【0021】

炭素質押出助剤には通常、例えばメチルセルロース、カルボキシメチルセルロ

ース、ポリビニルアルコール、ステアリン酸アルカリ、小麦粉、デンプン糊、グリセリン及びワックスのような有機結合剤を含む、気化、酸化または分解温度が約600℃より低い液体または固体の炭化水素材料が含まれる。一般に20~35%の水を含むこの種のバッチは可塑性が十分高いので、壁体寸法が非常に小さい、すなわち1mmより薄いプリフォームを押出により容易に成形できる。この可塑化バッチはまた、圧延またはプレスによっても簡単に成形でき、圧延またはプレスされた部品は次いで、そのまま用いられるかあるいは焼成前により複雑な形状に組み立てられる。

#### 【0022】

さらにバッチ混合物は、細孔形成剤として用いるに適した、グラファイト、サクランボ核粉、木材チップ、おが屑及びデンプンを含むがこれらには限定されない、その他の炭素質材料を含むこともできる。

#### 【0023】

上述したように、可塑化バッチすなわち生セラミック素地をコーチェライト含有セラミック製品に転化するために用いられる従来の焼成方法は一般に、発熱的放出による外表面すなわち表層と内部すなわちコアとの間の温度差を生じる。この有機物すなわち炭素質材料の放出は、前述の有機結合剤については約100~600℃の間で、また前述のグラファイト等の材料については約500~1000℃の間でおこる。外周部すなわち表層で発生する熱は、それでも成形品の強度を越え得る応力を生じるに十分ではあるとはいえ、比較的容易に放散されるが、セラミック体のコアで発生する熱はセルラ構造及びコーチェライトセラミック体の絶縁性のため放散されないのでより一層厄介である。図1は従来の焼成コーチェライトセラミックハニカム体の、典型的な、望ましくない表層/コア温度分布を示す。図の温度差は、作成された焼成体に焼成クラックだけでなく熱起因変形が生じやすくなるような大きさである。セルラ体のセル壁が薄くなるほど、またセル密度が高くなるほど、さらにセルラ体の構造的完全性を維持するために用いられる有機結合剤及びグラファイト等の材料の量及び種類が多くなるほど、上記現象は強くなるようである。

#### 【0024】

本発明の方法に従えば、所望のクラックのないコーチェライトセラミック製品が、初めに、約20%より少ないO<sub>2</sub>を含むフッ素を含まないガスを炉の炭素質材料放出領域に導入しながら炭素質材料の放出を開始し十分に達成するに足る温度及び時間をもって焼成雰囲気中で生ハニカム構造体素地が焼成される2フェーズ焼成プロセスで得られる。炭素質材料、例えば結合剤の放出は一般に、有機結合剤の種類に依存して約100~600°Cの間でおこり、一方グラファイトは一般に約500~1000°Cの間で取り除かれる。したがって上記炭素質材料放出フェーズでは一般に、セラミック体がある量のグラファイトを含んでいるか否かに応じて、前記の第1の温度範囲よりも高いかまたは第2の温度範囲よりも高い第1の温度まで加熱することが必要である。

#### 【0025】

理論に束縛されるつもりはないが、炭素質材料放出中の、フッ素を含まない低酸素ガスの炉雰囲気への導入は、以下の現象により焼成コーチェライトセラミックのクラック発生を軽減すると考えられる。クラック軽減は本質的に、炭素質材料放出の結果として一般におこる発熱反応の抑制による。この発熱反応抑制が温度差を減少させ、さらにこの温度差減少がセラミック製品にかかる熱応力を低減させる。発熱反応抑制及びこれに続く温度差減少という考え方に関しては、上記効果が、焼成雰囲気中のO<sub>2</sub>がフッ素を含まない低酸素ガスにより置換されているあるいは希釈されており、よってセラミック体内に存在する有機物との反応に利用できるO<sub>2</sub>量が減少していること、すなわち発熱反応、C+O<sub>2</sub>→CO+熱、の発生の減少によると理論付けられる。

#### 【0026】

図2は、本発明に従う焼成プロセスを実行するためのトンネルキルンの一部の実施の形態を示す簡略な上面図である。この実施の形態においてトンネルキルン10は下流に（図に示されていない）焼結領域がある炭素質材料放出領域12、すなわち放出領域、及び放出領域の上流の前室領域14を含む。放出領域は約100~600°Cの炭素質材料放出温度範囲をカバーする。放出領域の温度範囲はトンネルキルンにより焼成されるセラミック材料の種類に応じて広げることも縮めることもできる。例えば、有機結合剤に加えてグラファイトも含有するセラミ

ック材料については、放出領域の温度範囲は（1000°Cまで）広げられる。

### 【0027】

トンネルキルンの配ガス系統は、それぞれ長さが異なり、それぞれ独立に配管された一組の配ガスコンジット 16, 18, 20, 22, 24 を含み、コンジットのそれぞれはトンネルキルンの炭素質材料放出領域 12 の内部に有効に通じる少なくとも 1 つの注入部と有効に通じる。上記コンジット及び各コンジットに結合された注入部を介することで、炭素質材料放出領域の酸素量を減少させるよう放出領域の焼成霧囲気中に低酸素ガスを導入できる。キルン内部に通じる注入部はトンネルキルン内部、特に放出領域と、放出領域における以下の位置：燃焼バーナー 26, キルン台車下 28, キルンの天井 30A, 30B 及びキルン側壁 32 の、1つまたはこれらの組合せに通じるように設計される。さらに配ガス系統はコンジット 34 及び前室領域 14 に配された注入ポート 36 を含む。このトンネルキルン及び配ガス系統及び導入部に関するより詳細な説明は、本明細書に参照として含まれる、同時係属出願の、同時に譲渡された米国仮特許出願第 60/067,615 号を参照されたい。

### 【0028】

炭素質材料放出の間、フッ素を含まない低酸素ガスは、いずれも最も効果的及び／または効率的であるように経験的に定められる、上記ガス注入ポートのいずれか 1 つまたはそれらの組合せを介して放出領域に注入される。

### 【0029】

実施の形態の 1 つにおいて、燃焼バーナー部 26 を介したフッ素を含まない低酸素ガスの導入は炭素質材料放出領域に配されたバーナー用燃焼空気ファンへの導入により達成される。放出領域に配されたバーナーに燃焼空気を供給するブロワーの吸込口を介して低 O<sub>2</sub> ガスを導入することにより、供給される燃焼空気の酸素含有量を自由に調製できるようになる。酸素含有量の少ないガスは安定なバーナー動作を維持するのに十分なレベルで（16%という低い O<sub>2</sub> 濃度で）ノズル混合バーナーに導入される。

### 【0030】

燃焼バーナー部 26 で O<sub>2</sub> を導入する第 2 の実施の形態は、燃焼空気とは独立

にO<sub>2</sub>含有量の少ない空気を導入することを含む。燃焼空気すなわち一次空気は化学量論的燃料/空気比を維持するために用いられ、一方追加空気すなわち二次空気であるO<sub>2</sub>含有量の少ないガスは燃焼過程とは独立に、燃焼バーナーよりやや下流ではあるがその近くで導入される。言い換えれば、酸素含有量の少ないガスがファンで供給される従来の大気を置換するか、またはそれと混合される。

### 【0031】

いずれの実施の形態においても、上記の燃焼バーナーへの酸素含有量の少ないガスの導入により：（1）従来用いられていた酸素含有量の多い過剰空気を酸素含有量の少ないガスで置換する結果としての、“より冷たい”炎温度の生成；及び（2）体積の大きなバーナー‘燃焼生成物’、すなわち良好な温度分布の生成に寄与する高速度の維持という、2つの利点を得ながら、バーナーを普通にはたらかせることができる。言い換えれば、上記の利点はいずれも、より低いバーナー炎温度という利点を棄てることなく、また炭素質材料放出領域に過剰の酸素を導入することなく、燃焼雰囲気の酸素レベルを下げることに大きく寄与する。さらに、燃焼温度の均一性における改善も得られる。

### 【0032】

台車下28を介したキルン台車と炉の底面との間に形成される空間へのフッ素を含まない低酸素ガスの導入は、この空間の圧力を上昇させ、よってキルンの燃焼雰囲気への“大気”（酸素濃度20.9%）の進入を最小限に抑える。すなわち、台車下空間へのガス導入はこの空間を実質的に“加圧”し、よって従来は負圧のこの空間に引き込まれる大気酸素の量を制限する。このことは、バーナーが燃焼生成物をつくりだし、この生成物が粒子状及び気体状の炭素質材料を放出しているという事実により望ましい。台車下部を介したガス導入の効果は、従来の焼成方法及びトンネルキルンで見られる、一部はキルン排気系の吸引により、台車下領域が一般に負圧を示す状態の改善である。続いてこの負圧がキルン及び台車下領域を取り巻く大気すなわち酸素含有量の多い空気の吸込をおこし、よってキルン内に酸素含有量の多い大気ガスをかなり進入させる。特に、キルンに引き込まれる（20.9%の酸素を含有する）大気はキルン雰囲気にかなりの影響を与え、通常は（12%をこえる）非常に高酸素の雰囲気を従来設計のキルンに

与え、よって有機物含有量の多い出発バッチでクラックの入ったウエアをつくりやすい焼成環境を生じる。

#### 【0033】

上記の台車下導入に関しては、以下の原理：（1）台車下空間に送り込まれるガスの体積が大きいほど酸素の存在量が少なくなること；及び（2）車両下空間の最小化によりこの空間を“加圧”するのに必要なガスの体積が低減されることに留意しなければならない。

#### 【0034】

天井ポート30A、30Bまたは側壁ポート32を介する酸素含有量の少ないガスの導入はいずれも、主として酸素に富んだ焼成雰囲気を希釈または置換するようにはたらく。若干の加圧効果、すなわち放出領域における若干の圧力上昇はあるが、この効果は極めて小さい。放出領域の入口にある、すなわち前室領域14のすぐ下流に配された天井注入ポートは、希釈により焼成雰囲気の酸素含有量を低めるようにはたらくだけでなく放出領域の入口に“エアカーテン”をつくるようにもはたらくという二重の役割を果たす。最終結果は、いずれの天井ポートにおける“低酸素ガス”導入も、天井ポートが作動する区域のそれぞれにおける酸素レベルを変えることができ、最大量の炭素質揮発性物質が放出される領域において最小の酸素レベルが維持されるように焼成雰囲気分布を調製する上で重要な融通性を与えることである。

#### 【0035】

本発明の方法に従う、通常は負圧の前室領域空間への加圧されたO<sub>2</sub>含有量の少ないガスの導入は実質的にこの空間を“加圧”し、よって負圧の前室空間に引き込まれる大気（O<sub>2</sub> 20.9%）酸素量を実質的に制限する。これは台車下空間について上述した効果と同様の効果である。ガス導入による希釈効果は、導入の加圧効果と複合して下流の放出領域における酸素存在量をかなり下げる結果を生じる。前述した台車下空間と同じく、従来設計の連続キルンのこの部分はキルンの排気系の吸引により通常は負圧になっている。前室領域がO<sub>2</sub>濃度含有量の少ないガスの導入により完全に“封止”されることはないが、上記加圧は漏洩進入を十分抑えるには有効であり、別の導入ポートからの“低酸素ガス”送り込み

と組み合わせれば、従来設計のキルンと比較して低減された焼成雰囲気内酸素レベルが得られる。

#### 【0036】

有機物放出領域の焼成雰囲気に導入されたフッ素を含まないガスは、体積にして約20%より少ないO<sub>2</sub>を含むものであることが好ましく、O<sub>2</sub>が約18%より少ないことがさらに好ましい。この実施の形態において、フッ素を含まない低酸素ガス源は単に、燃焼生成物を再循環させて放出領域に戻すこと、すなわち燃焼生成物を吸い出し、冷却して、炭素質材料放出領域に再導入して戻すことからなっていてもよい。あるいは外部燃焼生成物源、すなわち燃焼生成物発生器を燃焼生成物の生成に用い、続いてこの燃焼生成物を放出領域に導入することもできる。

#### 【0037】

好ましい実施の形態において、フッ素を含まないガスは以下のようにして生成されてキルンに再導入される燃焼生成物を含む。キルンはキルンの燃焼生成物すなわち排気に、揮発及び／または不完全反応炭素質材料を未反応材料とともに含むことが知られている。これらの、放出された揮発及び／または不完全反応ないし未反応炭素質材料を含む燃焼生成物（POC）は、放出領域と実効的に通じる除排気煙道系統を介してキルンから取り除かれる。

#### 【0038】

ここで図3を参照すると、キルン及び除排気煙道系統及びPOCをキルンの放出領域に再導入して戻すことができる再帰／配ガス系統が簡略に示される。特にPOCは以下のようにして生成され送気される。放出された揮発及び／または不完全反応ないし未反応炭素質材料を含むPOCまたは排気はキルンの炭素質材料放出領域40で生成されて排気煙道系統42に入り、排気ガス中に残るいかなる不完全反応または未反応の炭素質材料も燃焼するアフターバーナー44で排気ガスが処理される。処理された排気ガス／POCは次いで再帰／配ガス系統46を介してキルンの炭素質材料放出領域に戻される。この再帰／配ガス系統46にはPOC／排気ガスをキルンの放出領域40への再送気に適した温度まで冷却する熱交換機48が含まれる。再帰／配ガス系統46にはバイパス配管50並びに、

POCの、したがって最終的にキルンに送気されるO<sub>2</sub>の、温度及び量を制御するためにそれが用いられるエアブリーダー52, 54が含まれる。キルンに戻し導入されるPOC中の酸素レベルを変えるためのその他の手段には以下の：

(1) アフターバーナー燃焼空気を(過剰O<sub>2</sub> 50%まで)増加させて、キルンの有機物放出領域に最終的に導入されるO<sub>2</sub>含有量の多いPOCを生じさせる手段；及び(2)アフターバーナー燃焼空気にある量のN<sub>2</sub>を含ませて、キルンの放出領域に再導入されるO<sub>2</sub>レベルを低下させる手段が含まれる。最後に、POC／排気は前述の配ガス系統を介してキルンの放出領域に送気することができ、フッ素を含まない低酸素濃度ガスの主供給源または補助供給源のいずれにもなることができる。

#### 【0039】

フッ素を含まない低酸素ガスは少なくとも約95%の窒素を含むことが好ましい。この実施の形態において、窒素源は、必要であり望ましい95%の窒素を含有するガスをつくるように必要量の酸素及びその他の不純物を除去する隔膜を通して流される圧縮空気源を含む。窒素源の別の実施の形態は液化圧縮窒素ガス系統を含む。

#### 【0040】

用いられるフッ素を含まない低酸素ガス源に関わらず、炭素質材料の一部放出の間は、体積にして約12%より少ないO<sub>2</sub>、好ましくは約10%より少ないO<sub>2</sub>を含む放出領域内焼成雰囲気が得られるような速度でガスを導入する必要がある。

#### 【0041】

上記の初期炭素質材料放出焼成フェーズの後、生セラミック素地はさらに主結晶相がコーチェライトである焼成ハニカム体への生セラミックハニカム構造体素地の転化を開始し十分に達成するに足る時間と温度をもって従来通りに焼成される。セラミック材料がコーチェライト含有セラミックからなる場合には一般に1340～1450℃の範囲の温度が上記目的に適している。

#### 【0042】

本発明は、本発明を実施するための現在好ましい方法を説明することのみを意

図した、以下の詳細な実施例を参照することによりさらによく理解できる。

### 【0043】

#### 実施例

1例は対照焼成実験である、別々の3例の焼成実験を行った。コーデュライト含有セラミック体の製造に適した2種のセラミックバッチ、バッチ1及びバッチ2を作成した。これら2種のバッチはそれぞれ、成分（無機物）並びに、標準的なトンネルキルン焼成法では一般に問題をおこすことがわかっている、すなわちウエア製造で容認できないクラック発生比率を示す結果に終わりやすい、ある量の炭素質材料、結合剤、可塑剤及び滑剤を含有する従来通りのクレイータルクーアルミナバッチからなる。バッチ1は90.3%の無機物及び9.7%の有機物を含み、一方バッチ2は91.8%の無機物及び8.9%の有機物を含む。ここで%はいずれも重量%である。それぞれの焼成実験について前記2種のバッチのそれを十分に混合して均質バッチを形成した。

### 【0044】

それぞれのバッチはドライバッチ材料から別々に作成した。ドライバッチに全バッチ重量の約31%の量の水を加えた後、得られたウエットバッチを均質なバッチを得るために十分な時間をかけてリトルフォード（Littleford）ミキサーで混合した。混合バッチのそれを、直径4.16インチ（約105.7mm）、長さ4.5インチ（約114.3mm）、600セル/平方インチ（約93セル/cm<sup>2</sup>）でセル壁体厚が4ミル（約0.102mm）のハニカム基体に押出成形した。

### 【0045】

別々の3例の焼成実験、焼成実験1～3を行った。焼成実験1及び2には、炭素質材料放出領域雰囲気への窒素に富んだガスの導入を含めた。対照のための焼成実験3では炭素質材料解放領域へのガス導入を行わず、すなわち標準的な高酸素焼成雰囲気とした。表Iは、議論を容易にするためにキルンを15の番号付き区域に分けて（図2参照）、焼成実験1及び2における窒素に富んだガスの（1時間あたりの立方フィート単位（cfh）及び立方メートル単位（m<sup>3</sup>/h）の）導入量を示す。導入された窒素に富んだ雰囲気ガスは97.0%の窒素を含む

ガスであり、大気を隔膜式酸素分離器に通して生成した。窒素に富んだ導入ガスはキルンの：（1）前室に配した簡単なノズルを介して前室に；（2）台車下に配したノズルを介して区域2及び3に；（3）クラウン（crown）ファンに配した天井ノズルを介して区域5に；及び（4）天井に配した簡単なノズルを介して区域6～12に供給した。

## 【0046】

【表1】

表1

窒素導入部	焼成実験 1: 窒素導入量		焼成実験 2: 窒素導入量	
	(cfh)	(m <sup>3</sup> /h)	(cfh)	(m <sup>3</sup> /h)
前室	10,000	283.2	10,000	283.2
台車下 - 区域2及び3	0	0	5,000	141.6
天井 - 区域5	4,000	113.3	4,000	113.3
天井 - 区域6	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域7	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域8	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域9	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域10	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域11	2,000	56.6	2,000	56.6
天井 - 区域12	2,000	56.6	2,000	56.6

3例の焼成実験のそれぞれにおいて、バッチ1の生ハニカム素地90個及びバッチ2の生ハニカム素地90個を個別の支持体の上に置き、キルン台車を一杯にするのに十分な数の“ダミー”ウエア体とともにキルン台車に載せた。それぞれの焼成実験において、6～10台のキルン台車に載せたウエアを一定の間隔でキルンを通過させた。それぞれの焼成実験において、ウエア品質に関係する、暴露酸素含有量及び設定温度からの温度変化をモニタしながら、台車1台毎に焼成サイクルを受けさせた。

## 【0047】

従来の焼成（実験3）で見られるレベルと比較したクラック低減率を、モニタしたキルン台車のそれぞれの焼成体を目視検査してチェックした。表IIは、本発明に従う2種の焼成実験のそれぞれについて実験3と比較したウエアクラック

低減比率を示す。表Ⅰの結果を見れば明らかに、いずれも炭素質材料放出領域への窒素に富んだ雰囲気ガスの導入を取り入れている焼成実験1及び2で作成した焼成セラミックハニカム体ではクラックの入った焼成セラミックハニカム体の比率がかなり低くなっている。

## 【0048】

【表2】

表II

	クラック低減率	
	焼成実験 #1	焼成実験 #2
バッチ1	85%	88%
バッチ2	99%	78%

上述したようにクラック軽減、すなわちクラックの入ったセラミック体の比率の減少は、おそらく炭素質材料放出において一般に生じる発熱反応の抑制によると考えられる。焼成実験1～3のそれぞれについて、検査されたウエアを載せたキルン台車は設定温度からの温度変化、すなわち発熱量の尺度がモニタされていた。表Ⅲは3種の実験のそれぞれにおいて、放出領域の主部である区域3～5（区域の位置については図2を参照のこと）を各キルン台車が通過しているときの各台車の温度変化を示す。それぞれの区域で測定された温度は、クラウン温度（T<sub>1</sub>）、左壁温度（T<sub>2</sub>）及び右壁温度（T<sub>3</sub>）である。

## 【0049】

【表3】

表III

区域番号	設定温度 (°C)	焼成実験 #1			焼成実験 #2			焼成実験 #3		
		T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
3	146				110	168	145	273	241	266
4	200				172	221	178	288	260	275
5	249	243	253	246	249	249	235	285	265	255

表Ⅲを見れば、上記の発熱反応抑制がおこっていることは明らかである。すなわち、焼成実験3の区域3～5の温度はかなり高く、よってこの対照焼成実

験における実質的な発熱反応の発生を示しているが、（窒素に富んだガスを放出領域に導入した）焼成実験1及び2に対して区域3～5で測定された温度は設定温度の比較的近くにとどまっている。図4は、焼成実験2及び3における設定温度からの温度変化を比較して、上記効果をさらに明確に示している。

### 【0050】

上で詳述したように、上記の発熱反応抑制及びこれに続く温度差減少という考え方とは、焼成雰囲気中のO<sub>2</sub>が、本実施例では窒素である、フッ素を含まない低酸素ガスで置換または希釈された結果として理論付けられる。表IVは、3例の焼成実験のそれぞれの期間に炭素質材料放出区域（1～10）のそれぞれに存在する酸素の平均比率を示す。これらの酸素レベルは検査されたウエアが区域1～10を通過したときに存在していた酸素含有量を表わしている。表IVを見れば、標準的な焼成実験3に比べて、窒素に富んだ雰囲気ガスの導入を組み入れた2例の焼成実験では放出区域1～10を通して酸素含有量が減少していることが明らかである。すなわち、焼成実験1及び2の放出領域焼成雰囲気は取り除かれるべき有機物との反応に利用できるO<sub>2</sub>量が減少していることが示されている。窒素導入の上記酸素減少効果は、焼成実験1及び2の酸素含有量を焼成実験3の酸素含有量と比較した図5によりさらに明確に示される。

### 【0051】

【表4】

表IV

区域番号	焼成実験 #1 O <sub>2</sub> %	焼成実験 #2 O <sub>2</sub> %	焼成実験 #3 O <sub>2</sub> %
1	14.2	12.9	20.1
3	13.2	12.0	19.0
5	11.3	10.1	16.9
7	9.5	8.4	15.0
9	11.8	11.1	15.8
11	12.6	12.0	15.0
13	13.8	13.8	14.2
15	12.8	12.8	13.2

発熱反応抑制効果を実効的に開始するために必要な、上記実施例では窒素であ

るフッ素を含まない低酸素ガスの濃度は、組成、セラミック体の寸法及び形状、ウエア荷重、並びにセラミック体がもつセル壁体寸法及びセル数、さらにキルン形状及び用いられる焼成スケジュールを含む多くの要因にしたがって変わるであろう。よって、発熱反応抑制効果を開始するのに必要な焼成雰囲気に要求されるフッ素を含まない低酸素ガス濃度は、それぞれのセラミック／キルン系について経験的に定められなければならない。

### 【0052】

上記説明から明らかなように、本発明のセラミックハニカム構造体の成形及び焼成プロセスに従って炭素質材料放出領域にフッ素を含まない低酸素ガスを導入することにより、放出領域の酸素含有量が低減され、よって炭素質材料の放出に一般にともなう発熱反応の発生が抑制される。すなわち、本発明に従って成形され焼成されたセラミックハニカム構造体は、熱変形及び温度起因クラックのない焼成セラミック構造体の製造にはるかに適している、セラミック体の内側部分と外側部分との間の温度差を示す。

### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

従来の焼成方法で成形され焼成されるセラミックハニカム構造体のコアと表層との間の温度差を示すグラフである

#### 【図2】

本発明に従うセラミックハニカム構造体を焼成するプロセスの実施に適して用いることができるトンネルキルン装置を示す略図である

#### 【図3】

本発明に従うセラミックハニカム構造体を焼成するためにプロセスに用いるための排気煙道システムの略図である

#### 【図4】

セラミックハニカム構造体を焼成するための本発明のプロセスの炭素質材料放出により生じる発熱反応と標準的な焼成プロセスでの発熱反応とを比較するグラフである

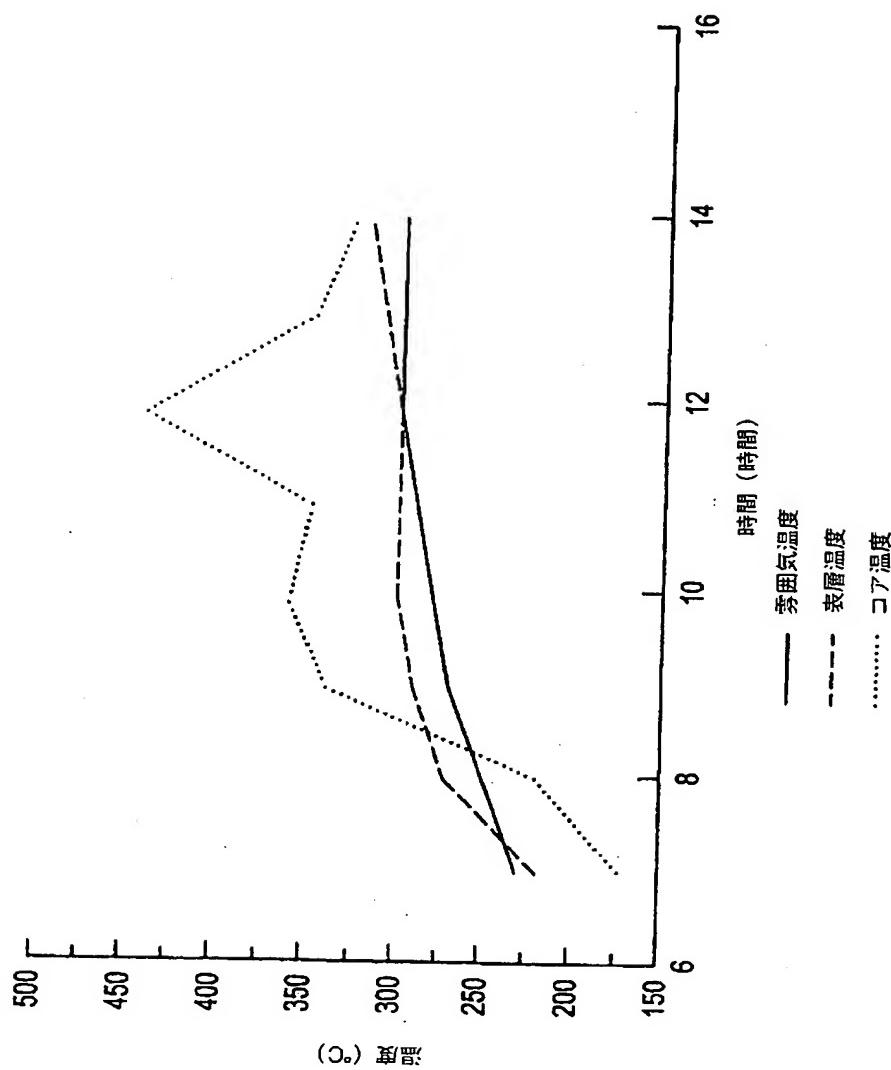
#### 【図5】

セラミックハニカム構造体を焼成するための本発明のプロセスの炭素質材料放出中の酸素濃度と標準的な焼成プロセスでの酸素濃度とを比較するグラフである

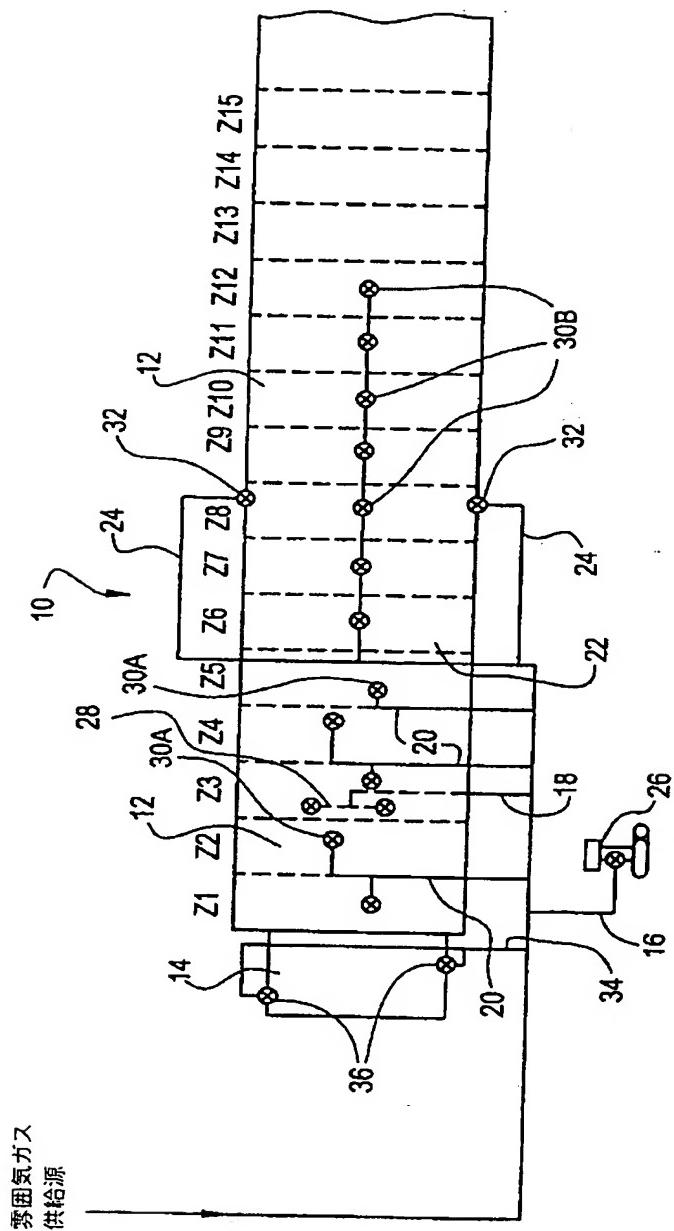
【符号の説明】

- 10 トンネルキルン
- 12 炭素質材料放出領域
- 14 前室領域
- 16, 18, 20, 22, 24 配ガスコンジット
- 26 燃焼バーナー
- 40 有機物放出領域
- 44 アフターバーナー
- 46 熱交換機

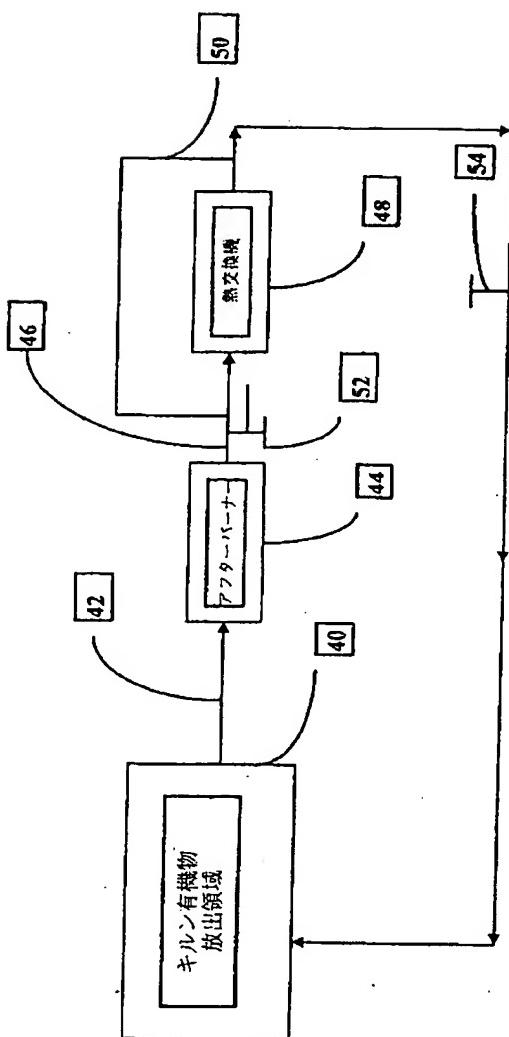
【図1】



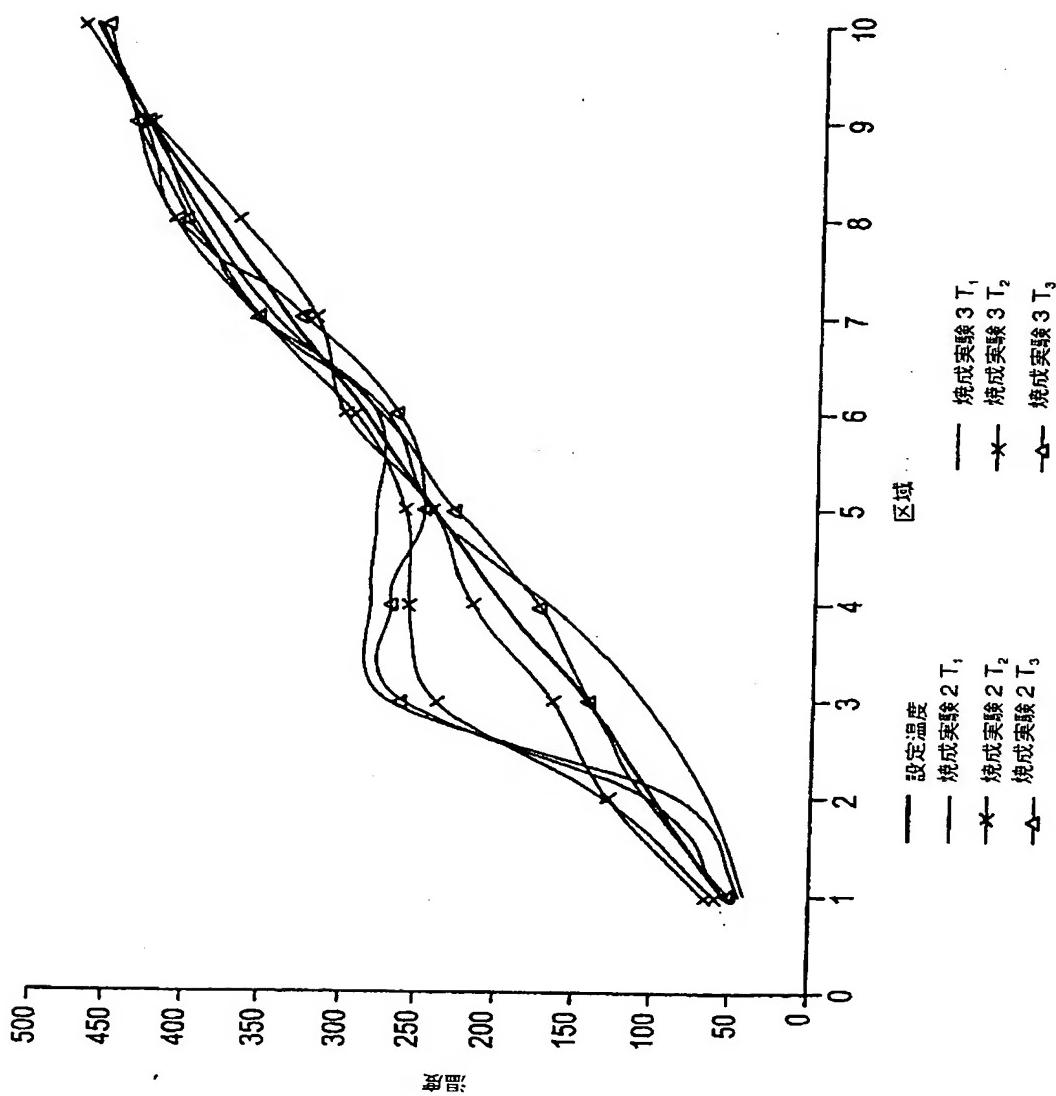
【図2】



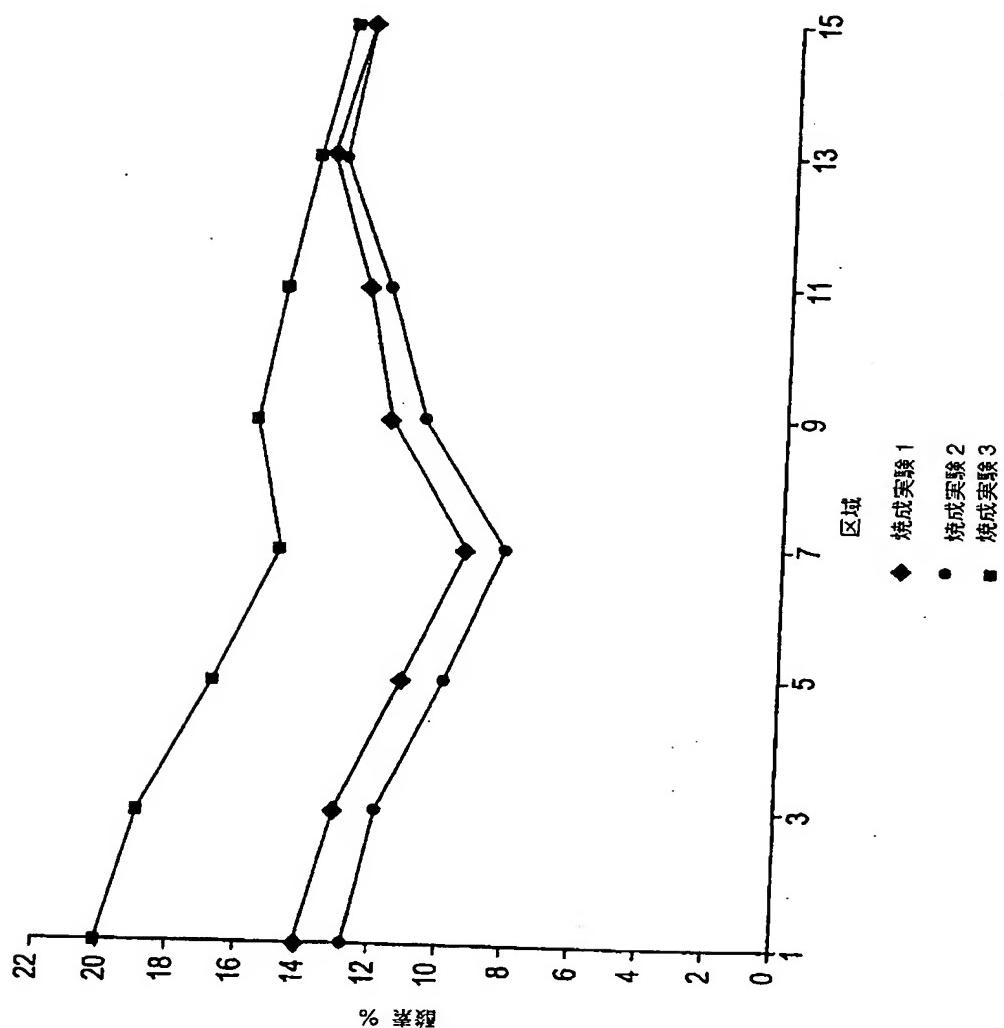
【図3】



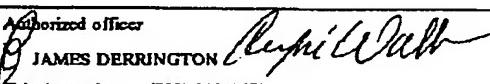
【図4】



【図5】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US98/25024												
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) :C04B 33/32, 35/195 US CL :264/631 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 264/631, 630, 669, 670, 674, 676														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">US 5,183,609 A (MIYAHARA) 02 February 1993 (02-02-93), see entire document.</td> <td style="padding: 2px;">1-26</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US 4,927,577 A (OHTAKA et al) 22 May 1990 (22-05-90), see entire document.</td> <td style="padding: 2px;">1-26</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">US 4,994,436 A (GIACOBRE) 19 February 1991 (19-02-91), see entire document.</td> <td style="padding: 2px;">1-26</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 5,183,609 A (MIYAHARA) 02 February 1993 (02-02-93), see entire document.	1-26	Y	US 4,927,577 A (OHTAKA et al) 22 May 1990 (22-05-90), see entire document.	1-26	Y	US 4,994,436 A (GIACOBRE) 19 February 1991 (19-02-91), see entire document.	1-26
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	US 5,183,609 A (MIYAHARA) 02 February 1993 (02-02-93), see entire document.	1-26												
Y	US 4,927,577 A (OHTAKA et al) 22 May 1990 (22-05-90), see entire document.	1-26												
Y	US 4,994,436 A (GIACOBRE) 19 February 1991 (19-02-91), see entire document.	1-26												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
* Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "R" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other source "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "D" document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search  14 JANUARY 1999	Date of mailing of the international search report  26 JAN 1999													
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer  JAMES DERRINGTON Telephone No. (703) 308-0651													

---

フロントページの続き

(72)発明者 ハインクル, トーマス エス  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 16901  
ウェルズボロ ボックス 250ビー ア  
ールアール 2

(72)発明者 オリヴァー, デイヴィッド エル  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14821  
キャンプベル ディー ロード 7721

(72)発明者 スペッツアリス, マーク エイ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14871  
パイン シティー コームズ ヒル ロ  
ード 256

(72)発明者 ウィット, クリストファー エス  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14812  
ビーヴァー ダムズ キャットリン ヒ  
ル ロード 204

F ターム(参考) 4G030 AA07 AA36 AA37 CA01 CA10  
CA14 CA24 HA05 HA08